BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SCHWEFEL-STICKSTOFF- UND SCHWEFEL-STICKSTOFF-PHOSPHOR-RINGSYSTEME

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Teh-Pei Lin
aus Szu-Chuan / China

Göttingen 1973

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SCHWEFEL-STICKSTOFF- UND SCHWEFEL-STICKSTOFF-PHOSPHOR-RINGSYSTEME

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Teh-Pei Lin
aus Szu-Chuan/China

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent : Professor Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung : 12. Juli, 1973

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Meinem sehr verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. O. Glemser,
danke ich für die zahlreichen Anregungen und sein immer währendes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Betreuung und stete Förderung in dieser Zeit.

Herrn Dr. U. Klingebiel und Herrn Diplom-Chemiker H. Wagner schulde ich Dank für kollegiale Zusammenarbeit.

Herrn Dr. E. Niecke danke ich für die wertvollen Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1971 bis März 1973 durchgeführt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0034

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

A. Über Trioxotrifluorcyclotrithiazene 8

1. Bekannte Reaktionen 8

2. Zur Ammonolyse des trimeren Sulfanurfluorids 9

3. Reaktionen des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens 10

a) Chlorphosphazotrioxodifluorcyclotrithiazen 10

b) Reaktion des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens mit Oxalsäuredichlorid 10

c) Schwefeloxiddifluorimidotrioxodifluorcyclotrithiazen 10

d) Schwefeldichloridimidotrioxodifluorcyclotrithiazen 11

e) Experimenteller Teil 12

4. Zur Aminolyse des Trioxotrifluorcyclotrithiazens 19

a) Reaktionen mit sekundären Aminen 19

b) Reaktionen mit primären Aminen 19

c) Si-N-Spaltungsreaktionen mit Trioxotrifluorcyclotrithiazen 20

d) Experimenteller Teil 22

5. Reaktionen mit Verbindungen der 6. Hauptgruppe 29

a) Hydrolyse von Sulfanurfluorid 29

b) Reaktionen mit Natriumalkoholaten und Natriumthiolaten 29

c) Experimenteller Teil 30

6. Spektroskopischer Teil 31

a) Infrarot- und Raman-Spektren 31

b) Kernmagnetische Resonanzspektren 52

B. Über Dioxomonochlordifluor- und Dioxotrifluor-cyclotrithiazene 58

1. Darstellung neuer Dioxomonochlordifluorcyclo-trithiazene und Dioxotrifluorcyclotrithiazene 58

a) Intramolekulare Redoxreaktion des $[NSO]_3F_2NSCl_2$ 58

b) Fluorierung von Dioxomonochlordifluor-cyclotrithiazen mit AgF_2 58

c) Experimenteller Teil 60

2. Spektroskopischer Teil 62

a) Infrarot- und Raman-Spektren 62

b) Kernmagnetische Resonanzspektren 66

C. Über Phosphornitrilsulfanurhalogenide 69

1. Ein neuer Syntheseweg für $[NSOCl]_2NPCl_2$ 69

a) Experimenteller Teil 70

2. Neuere Reaktionen von $[NSOCl]_2NPCl_2$ 71

a) Aminolyse von $[NSOCl]_2NPCl_2$ 71

b) Fluorierung von $[NSOCl]_2NPCl_2$ mit AgF_2 und SbF_3 72

c) Experimenteller Teil 73

3. Spektroskopischer Teil 80

a) Infraror- und Raman-Spektren 80

b) Kernmagnetische Resonanzspektren 88

D. Ausführung der Messungen 91

E. Zusammenfassung 92

F. Literaturverzeichnis 94

Lebenslauf

Veröffentlichungen

Vorträge

Einleitung

Die Chemie halogenierter sechsgliedriger Schwefel-Stickstoff-Ringsysteme wurde von DEMARCAY [1] 1880 begründet. Bei der Umsetzung zwischen S_4N_4 und Cl_2 in CCl_4 erhielt er gelbe Kristalle, für die zunächst die Bruttoformel $[NSCl]_4$ vorgeschlagen wurde. Später bestimmte MEUWSEN [2] das Produkt als $[NSCl]_3$.

Die ersten fluorierten Schwefel-Stickstoff-Ringe $[NSF]_3$ und $[NSF]_4$ erhielten SCHRÖDER und GLEMSER [3] durch Fluorierung von $[NSCl]_3$ und S_4N_4 mit Silberdifluorid.

Die Synthese des ersten Sauerstoff-Halogen-Cyclotrithiazens, $[NSOCl]_3$ gelang KIRSANOV [4] 1952, das durch Pyrolyse von $ClSO_2NPCl_3$ erhalten wurde. Sulfanurchlorid existiert in zwei isomeren Formen α- und β-Trioxo-trichlor-cyclotrithiazen, die in reiner Form isoliert werden konnten.

Unabhängig von KIRSANOV berichtete BECKE-GOEHRING [5] über einen weiteren Syntheseweg für $[NSOCl]_3$.

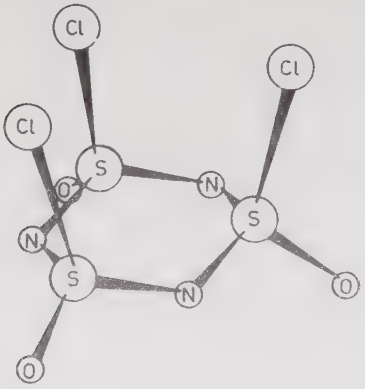
Die Oxidation von Trithiazylchlorid [6] durch Schwefeltrioxid stellt schließlich einen weiteren Zugang zum Sulfanurchlorid dar.

Das α-$[NSOCl]_3$ Molekül bildet einen sesselförmigen Ring [7], mit einem direkten SN-Abstand von 1,57 Å, der einem Bindungsgrad von 1,5 entspricht, so daß im Ring delokalisierte p_π-d_π-Bindungen angenommen werden können. (Siehe Abb. 1)

Der gegnüber $[NSCl]_3$ [8] kürzere SN-Abstand ist eine Folge der Polarisation des Schwefels durch Sauerstoff und durch

die Abwesenheit eines einsamen Elektronenpaares am Schwefel bedingt. Das Molekül besitzt C_{3v} Symmetrie in Übereinstimmung mit dem ^{35}Cl-Kernquadrupolresonanz-Spektrum [9].

Abb. 1 Struktur von α - $[NSOCl]_3$



Strukturuntersuchungen am β - $[NSOCl]_3$ sind bisher noch nicht bekannt. Die Dipolmoment-Messungen [10] ergeben für die α-Form 3,88 D und für die β-Form 1,91 D, woraus sich für die Struktur des β-Isomeren eine höhere Symmetrie ableiten läßt. Aufgrund des ^{35}Cl-Kernquadrupol-Resonanzspektrums wurde eine cis-trans-Struktur vorgeschlagen.

1964 gelang SEEL und SIMON [11] die Synthese der entsprechenden perfluorierten Verbindungen.

$$\alpha - [NSOCl]_3 \xrightarrow{KF} \text{cis-, trans} - [NSOF]_3$$

In den folgenden Jahren sind auch direkte Darstellungsmethoden [12,13,14,15] bekannt geworden, wie:

$$3\ Cs^{+}NSOF_2^{-} \longrightarrow [NSOF]_3 + 3\ CsF$$

$$3\ R_3SiNSOF_2 \longrightarrow [NSOF]_3 + 3\ R_3SiF$$

$$3\ Hg[NSOF_2]_2 \xrightarrow[-HgF_2]{CsF} [NSOF]_x \qquad x = 3\ ,\ 4$$

$$3\ R_3SnNSOF_3 \longrightarrow [NSOF]_3 + 3\ R_3SnF$$

$$B[NSOF]_3 \longrightarrow [NSOF]_x \qquad x = 3\ ,\ 4\ ,\ 5$$

Die Darstellung größerer Mengen an Sulfanurfluorid ist jedoch nach den vorerst genannten Methoden relativ aufwendig.

Eigenschaften des Sulfanurfluorids [11]:

Sulfanurfluorid ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit. Bemerkenswert sind die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung. So ist das Fluorid im Ni-Gefäß bis 350 °C stabil, und es wird von flüssigem Fluorwasserstoff selbst unter Druck bei 150 °C nicht angegriffen. Erst durch siedende Lauge erfolgt Hydrolyse, die unter Bildung von Amidosulfonat und Ammoniak verläuft.

Die physikalischen Daten [11] der beiden Isomeren sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 1 Physikalische Daten von Sulfanurfluoriden

	cis-$[NS(O)F]_3$	trans-$[NS(O)F]_3$
Schmelzpunkt [°C]	+ 17,4	- 12,5
Siedepunkt [°C]	138,4	130,3
Verdampfungswärme [kcal/Mol]	9,6	9,8
Verdampfungsentropie [cal/°C]	23,3	23,4
Dichte	1,92	1,93
Brechungsindex n_D (25 °C)	1,4166	1,4169
Dampfdruck bei 25 °C [mm Hg]	9	10
Dampfdruck bei 100 °C [mm Hg]	227	279
^{19}F-NMR-Parameter		
W_F [ppm]	- 70,9	
reine Verbindung		
W_A (F) [ppm]		- 71,86
W_B (F_2) [ppm]		- 71,42
I_{AB} [Hz]		21,6
W_F [ppm]	- 72,25	
Lösung in CH_3CN		
W_A [ppm]		- 71,86
W_B [ppm]		
I_{AB} [Hz]		21,6

Die Darstellung von $[NPCl_2]_3$ [16] und $[NSCl]_3$ [2] ist seit einem Jahrhundert bekannt. Gemischte Ringe wie $[NSOCl]_2[NPCl_2]$ [17,18] und $[NSOCl][NSCl]_2$ [19] wurden Ende der sechziger Jahre auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Die physikalischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen sind bisher noch nicht eingehend untersucht.

Weitere heterocyclische Verbindungen wie $[NSOCl][NPCl_2]_2$ [20,23], $[NSOCl]_2[NSCl]$ [21] und $[NSCl][NPCl_2]_2$ [22] wurden kürzlich beschrieben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer cyclischer Stickstoff-Schwefel-Sauerstoff-Halogenide und cyclischer Stickstoff-Phosphor-Schwefel-Sauerstoff-Halogenide von bekannten und bisher unbekannten Klassen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen an Sulfanurfluoriden und Phosphornitril-Sulfanurchloriden lassen sich wie folgt einteilen (Tab. 2 und 3) :

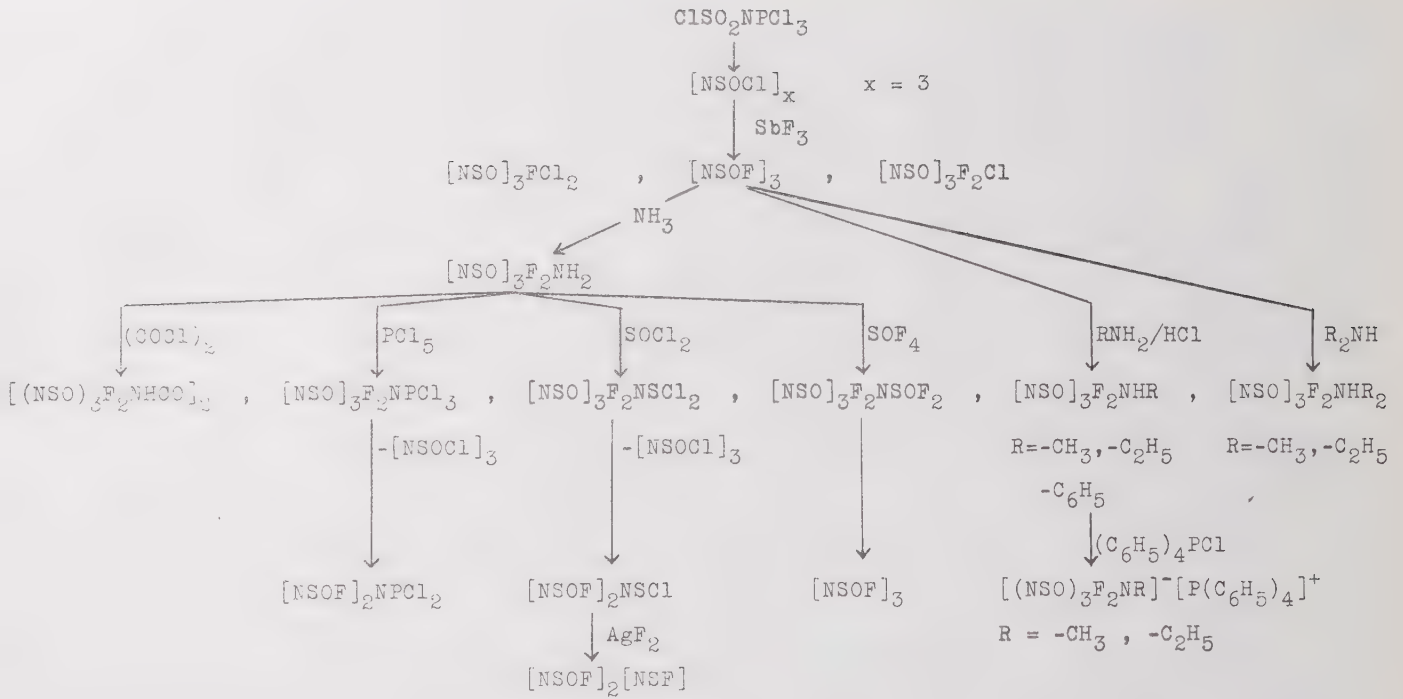
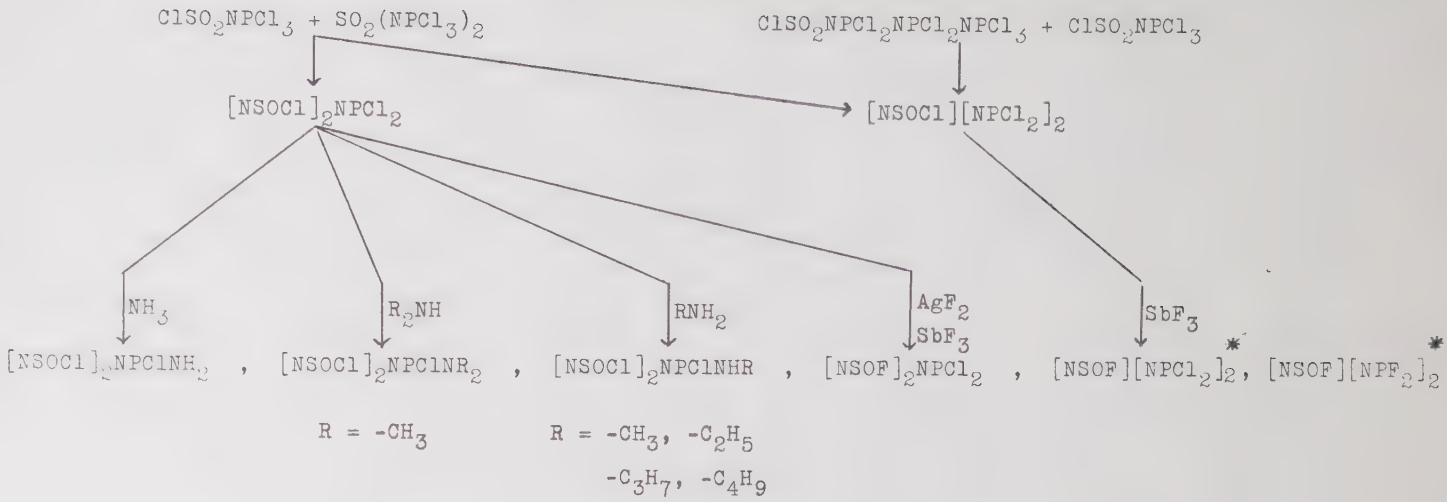

ClSO2NPCl3
[NSOCl]x
x = 3
SbF3
[NSO]3FCl2 , [NSOF]3 , [NSO]3F2Cl
NH3
[NSO]3F2NH2
(COCl)2
PCl5
SOCl2
SOF4
RNH2/HCl
R2NH
[(NSO)3F2NHCO]2 , [NSO]3F2NPCl3 , [NSO]3F2NSCl2 , [NSO]3F2NSOF2 , [NSO]3F2NHR , [NSO]3F2NHR2
-[NSOCl]3
-[NSOCl]3
R=-CH3,-C2H5
R=-CH3,-C2H5
-C6H5
(C6H5)4PCl
[NSOF]2NPCl2
[NSOF]2NSCl
[NSOF]3
[(NSO)3F2NR]-[P(C6H5)4]+
AgF2
R = -CH3 , -C2H5
[NSOF]2[NSF]

Tabelle 2



* massenspektroskopisch nachgewiesen

Tabelle 3

A. Reaktionsverhalten der Trioxotrifluorcyclotrithiazene

1. Bekannte Reaktionen

Sulfanurfluorid ist eine bemerkenswert hydrolyseunempfindliche Verbindung. Bisher sind wenige Reaktionen von $[NSOF]_3$ bekannt, sie werden in der folgenden Übersicht aufgeführt.

a) Reaktionen mit Verbindungen der 4. Hauptgruppe.

$$[NSOF]_3 + n\ LiR \rightarrow [NSO]_3F_{3-n}R_n + n\ LiF$$

R = Phenyl, n = 1 , 2

$$[NSOF]_3 + 3\ C_6H_6 + 3\ AlCl_3 \rightarrow [NSOR]_3 + 3\ AlCl_3 \cdot HF$$

$R = -C_6H_5$

b) Reaktionen mit Verbindungen der 5. Hauptgruppe.

$$[NSOF]_3 + 4\ HNR_2 \rightarrow [NSO]_3F(NR_2)_2 + 2\ R_2NH \cdot HF$$

R_2NH = Morpholin, 2.6-Dimethylmorpholin, Piperidin, Pyrrolidin

$$[NSOF]_3 + 4\ HNRR \rightarrow [NSO]_3F(NRR)_2 + 2\ RR\ NH \cdot HF$$

RR NH = Diäthylamin, n-Octylamin

In Tabelle 4 werden die bisher bekannten Derivate von Sulfanurfluorid mit den physikalischen Daten aufgeführt.

Tabelle 4

Eigenschaften der bekannten Sulfanurfluoridderivate [25, 34]

Verbindungen	Fp [°C]	δ_{SF} [ppm]	Literatur
$[NSO]_3F(C_4H_8ON)_2$	146 195	-73,0 -73,2	28
$[NSO]_3F(C_6H_{12}ON)_2$	129 166	-72,6 -78,1	28
$[NSO]_3F(C_5H_{10}N)_2$	114 134	-72,4 -78,8	28
$[NSO]_3F(C_4H_8N)_2$	127 148	-72,3 -76,9	28
$[NSO]_3F_2(C_6H_5)$	95	-77,2	32, 33
$[NSO]_3F(C_6H_5)_2$	119	-72,0	32, 34

2. Zur Ammonolyse des trimeren Sulfanurfluorids

Die Ammonolyse von Trioxotrifluorcyclotrithiazen liefert nach:

$$[NSOF]_3 + 2\ NH_3 \rightarrow [NSO]_3F_2NH_2 + NH_4F$$

in guter Ausbeute das mono-substituierte Produkt, das als ätherlösliche Festsubstanz in reiner Form erhalten wird. Amido-trioxo-difluor-cyclotrithiazen ist bei Raumtemperatur ein farbloser Festkörper, oberhalb 200 °C wird $[NSO]_3F_2NH_2$ polymerisiert.

Cis-$[NSOF]_3$ reagiert mit NH_3 nach einem S_N2-Mechanismus zu cis-trans $[NSO]_3F_2NH_2$; trans $[NSOF]_3$ reagiert mit Ammoniak zu einem Isomeren-Gemisch, cis,cis und trans-cis

$[NSO]_3F_2NH_2$ Der Reaktionsmechanismus wurde durch ^{19}F-NMR-Spektren interpretiert.

3. Reaktionen des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens

Am Beispiel einiger typischer Umsetzungen für anorganische Amide soll das Reaktionsverhalten des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens studiert werden.

a) Chlorphosphazotrioxodifluor-cyclotrithiazen

In einer Kirsanov-Reaktion reagiert Amido-trioxo-difluorcyclotrithiazen mit Phosphorpentachlorid in guter Ausbeute zum entsprechenden Trichlorphosphazotrioxo-difluor-cyclotrithiazen:

$$[NSO]_3F_2NH_2 + PCl_5 \rightarrow [NSO]_3F_2N{=}PCl_3 + 2\ HCl$$

Trichlorphosphazo-trioxo-difluor-cyclotrithiazen ist eine farblose Flüssigkeit, die sich durch ihre bemerkenswerte Stabilität gegenüber Wasser bei Raumtemperatur auszeichnet.

b) Reaktion des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens mit Oxalsäuredichlorid

Das $[NSO]_3F_2NH_2$ reagiert mit difunktionellen Säurechloriden, wie Oxalsäuredichlorid [26], nach:

$$2\ [NSO]_3F_2NH_2 + (COCl)_2 \xrightarrow{-\ 2\ HCl} [(NSO)_3FNHCO]_2$$

Die entstehende Verbindung ist ein weisser Festkörper.

c) Reaktion des Amidotrioxodifluorcyclotrithiazens mit Tetrafluor-Schwefeloxid [41]

Das $[NSO]_3F_2NH_2$ reagiert mit Tetrafluor-Schwefeloxid nach:

$$[NSO]_3F_2NH_2 + SOF_4 \xrightarrow{NaF} [NSO]_3F_2NSOF_2 + 2\ HF$$

$[NSO]_3F_2NSOF_2$ ist eine farblose Flüssigkeit.
Bei der thermischen Zersetzung von $[NSO]_3F_2NSOF_2$ entsteht cis- und trans-Sulfanurfluorid.

d) Schwefeldichloridimidotrioxo-difluorcyclotrithiazen

Primäre Amine reagieren bekanntlich mit Thionylchloriden zu Schwefeloxidamiden, die sich weiter mit Thionylchlorid in die entsprechenden Schwefeldichloridimide oder Phosphorpentachlorid überführen lassen [27]:

$$R\text{-}NH_2 + Cl_2S{=}O \rightarrow R\text{-}N{=}S{=}O + 2\ HCl$$
$$R\text{-}N{=}S{=}O + SOCl_2 \rightarrow R\text{-}N{=}SCl_2 + SO_2$$
$$R\text{-}N{=}S{=}O + PCl_5 \rightarrow R\text{-}N{=}SCl_2 + POCl_3$$

Gleiches Reaktionsverhalten wird auch für R = $[NSO]_3F_2$ beobachtet.

$$[NSO]_3F_2NH_2 + 2\ SOCl_2 \rightarrow [NSO]_3F_2NSCl_2 + SO_2$$

Schwefeldichloridimidotrioxodifluorcyclotrithiazen ist eine rot-orange gefärbte Flüssigkeit. $[NSO]_3F_2NSCl_2$ wird bei Raumtemperatur von Wasser unter Rückbildung des Amids hydrolysiert:

$$[NSO]_3F_2NSCl_2 + H_2O \rightarrow [NSO]_3F_2NH_2 + SO_2 + 2\ HCl$$

Bei der thermischen Zersetzung von $[NSO]_3F_2NSCl_2$ führt eine intramolekulare Redox- bzw. Umlagerungsreaktion zu einem neuen Schwefel-Stickstoff-Ring:

$$3\ [NSO]_3F_2NSCl_2 \rightarrow 3\ [NSOF]_2[NSCl] + [NSOCl]_3$$

Die Einzelheiten über $[NSOF]_2[NSCl]$ werden in Kapitel B eingehend diskutiert.

e) Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter einer getrockneten Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Trichlor-phosphazo-sulfonylchlorid $ClSO_2NPCl_3$

2310 g $ClSO_2NH_2$ (20 Mol) und 4160 g PCl_5 (20 Mol) werden vermischt. Man erhitzt in einem Ölbad auf 50 °C. Nach etwa 16 Stunden ist die Reaktion beendet. Bei einer Temperatur von 55 °C im Vakuum wird das Produkt gereinigt.
Ausbeute: ca. 90 %

Trioxo-trichlorcyclotrithiazen $[NSOCl]_3$

Bei 3 - 5 Torr werden 2 Mol $ClSO_2NPCl_3$ unter Rühren auf 120-130 °C Ölbadtemperatur erhitzt, bis die $POCl_3$-Abspaltung beginnt. Bei dieser Temperatur bleibt man bis zum Ende der Reaktion. Das Pyrolyseprodukt besteht aus farblosen Kristallen von $[NSOCl]_3$, außerdem entsteht eine zähflüssige braune Substanz; es handelt sich um polymeres Sulfanurchlorid $[NSOCl]_x$.
Im Massenspektrum des Produktes dieser Reaktion treten auch Bruchstücke wie $(NSO)_5Cl_4^+$ (450), $(NSO)_5Cl_3^+$ (415) sowie $(NS)_4O_3Cl_4^+$ (372) mit entsprechender Cl-Isotopenverteilung auf. Es handelt sich bei diesen Bruchstücken wahrscheinlich nicht um höhere Ringe.

Ausbeute: 170 g, 85 % von $[NSOCl]_3$

Trioxotrifluorcyclotrithiazen und teilfluorierte Produkte

0,7 Mol $[NSOCl]_3$ werden mit 1 Mol sublimiertem pulverisiertem SbF_3 vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang unter Rühren auf 110 °C erhitzt und das Produkt in die Kühlfalle abdestilliert. Zur Reinigung der Rohprodukte wurde erst mit Äther gewaschen, anschließend leitet man Trimethylamin ein, um die Spur von $SbCl_3$ zu trennen.
Die drei Verbindungen wurden mittels einer Drehbandkolonne, die cis-trans-Isomeren von $[NSOF]_3$ wurden gaschromatographisch getrennt. [24)]

Die physikalischen Daten der drei Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Massenspektren von $[NSOF]_3$, $[NSOF]_2[NSOCl]$, und $[NSOF][NSOCl]_2$ in m/e mit rel. Intensität:

$[NSOF]_3$

243 $(NSOF)_3^+$ (69) ; 224 $(NSO)_3F_2^+$ (5,3) ; 208 $(NSOF)_2NS^+$ (1) ; 148 $N(SOF)_2^+$ (8,5) ; 67 SOF^+ (100) ; 51 SF^+ (2) ; 48 SO^+ (14)

$[NSOF]_2[NSOCl]$

259 $(NSO)_3F_2Cl^+$ (1) ; 240 $(NSO)_3FCl^+$ (4) ; 224 $(NSO)_3F_2^+$ (100) ; 83 $SOCl^+$ (4) ; 67 SOF^+ (98) ; 65 NSF^+ (1) ; 51 SF^+ (1) ; 48 SO^+ (20)

$[NSOF][NSOCl]_2$

275 $(NSO)_3FCl_2^+$ (1) ; 240 $(NSO)_3FCl^+$ (7) ; 205 $(NSO)_3F^+$ (21) ; 110 $N(SO)_2^+$ (1) ; 97 $NSOCl^+$(2) ; 83 $SOCl^+$ (37) ; 67 SOF^+ (100) ; 62 NSO^+ (9) ; 48 SO^+ (43)

Tabelle 4

Analysen in %		$[NS(O)F]_3$	$[NS(O)F]_2[NS(O)Cl]$	$[NS(O)F][NS(O)Cl]_2$
F	ber.	23,4	14,62	16,88
	gef.	23,3	14,6	16,7
Cl	ber.		13,60	25,72
	gef.		13,4	25,4
N	ber.	17,3	16,38	15,20
	gef.	17,2	16,1	14,9
S	ber.	39,6	37,0	34,80
	gef.	39,4	36,7	35,0
Ausbeute in %		80	6	4
Mol.-Gew.	ber.	243	259	275
	gef.	m/e	m/e	m/e
Kp. [in °C]		130,3-138,2	160-175/760 Torr	105-110/20 Torr

Amido-trioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NH_2$

Als Reaktionsgefäß dient ein 1 l Zweihalskolben, versehen mit einem Einleitungsrohr, einem Magnetstab und einem auf - 70 °C thermostatisierten Intensivkühler.

36,5 g $[NSOF]_3$ (0,15 Mol) werden in 650 ml Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird auf -70 °C gebracht. Anschliessend leitet man aus einer Kühlfalle 5,1 g (0,3 Mol) NH_3 ein. Nach beendeter Reaktion bringt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur. Das ausgeschiedene Ammoniumfluorid wird auf einer Fritte gesammelt und mehrmals mit Äther ausgewaschen. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein farbloses, kristallines Produkt, das durch wiederholte Vakuumsublimation bei 90 °C gereinigt wird.

Trichlorphosphazotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NPCl_3$

Zu einer Suspension von 6 g $[NSO]_3F_2NH_2$ (0,025 Mol) in 35 ml Tetrachlorkohlenstoff gibt man die äquivalente Menge Phosphorpentachlorid. Unter Rühren erwärmt man auf 80 °C und hält diese Temperatur solange konstant, bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Vakuum weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Vakuumdestillation gereinigt.

$[(NSO)_3F_2NHCO]_2$

12 g $[NSO]_3F_2NH_2$ (0,05 Mol) werden unter Rühren mit einem Magnetrührer auf ca. 60 °C erwärmt. Dann tropft man langsam 0,05 Mol Oxalsäuredichlorid hinzu und erwärmt die gesamte

Reaktionsmischung bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung. Anschließend zieht man im Vakuum das überschüssige Säuredichlorid ab und reinigt den verbleibenden Festkörper durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Diäthyläther.

Schwefeloxiddifluoridimidotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NSOF_2$

24,0 g (0,1Mol) $[NSO]_3F_2NH_2$ werden mit 4,2 g (0,1 Mol) Natriumfluorid in einem 250 ml Stahlautoklaven innig vermischt. Zu dem Gemisch werden 24,8 g (0,2 Mol) SOF_4 aufkondensiert. Der Autoklav wird anschließend 48 Stunden auf 110 °C erwärmt. Danach wird das überschüssige SOF_4 über eine Schutzfalle abgeblasen. Das bis 100 °C im Vakuum flüchtige Produkt wird in eine Quarzfalle abgesaugt und anschliessend fraktioniert destilliert.

Schwefeldichloridimidotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NSCl_2$

12 g $[NSO]_3F_2NH_2$ (0,05 Mol) und 75 ml Thionylchlorid werden am Rückfluß bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt. Unverbrauchtes Thionylchlorid wird destillativ entfernt und die verbleibende Substanz fraktioniert destilliert. Man isoliert 7,2 g einer orange-rot gefärbten Flüssigkeit.

Die physikalischen Daten, Analysen und Ausbeuten der Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

		X=NH_2,	X=-$NPCl_3$,	X=-$NSOF_2$,	X=-$NSCl_2$,	X=$(NSO)_3F_2(NHCO)_2$
Analysen in %						
C	ber.					4,5
	gef.					4,5
H	ber.	0,83				0,37
	gef.	0,85				0,40
Cl	ber.		28,35		20,75	
	gef.		28,5		20,7	
F	ber.	15,84	10,12	23,43	11,14	14,0
	gef.	15,7	10,1	23,2	11,2	14,6
N	ber.	23,3	14,9	17,27	16,4	21,0
	gef.	23,2	15,0	17,1	16,1	20,8
S	ber.	40,0	25,6	39,5	37,65	36,0
	gef.	39,5	25,5	39,4	37,9	35,6
P	ber.		8,23			
	gef.		8,2			
Ausbeute in %		75	70	65	50	50
Mol.Gew.	ber.	240	374	340	324	534
	gef.	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e
Fp. [in °C]		158				218
Kp. [in °C]			137-138 /1 Torr	105-107 /0,1 Torr	108-110 /25 Torr	

Massenspektren von $[NSO]_3F_2X$ in m/e :

X = $-NH_2$

240 $(NSO)_3F_2NH_2^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$; 67 SOF^+ ; 64 $SONH_2^+$; 51 SF^+ ; 48 SO^+ ; 46 NS^+

X = $-NPCl_3$

374 $(NSO)_3F_2NPCl_3^+$; 358 $(NSO)_3F_2NPCl_3$; 355 $(NSO)_3FNPCl_3$; 339 $(NSO)_3F_2NPCl_2^+$; 298 $(NSOF)SOFNPCl_3^+$; 279 $(NSOF)SONPCl_3^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$; 208 $(NSOF)NS^+$ sowie weitere Bruchstücke

X = $-NSOF_2$

324 $(NSO)_3F_2NSOF_2^+$ (31,2) ; 305 $(NSO)_3F_2NSOF^+$ (1) ; 289 $(NSO)_3F_2NSF^+$ (1) ; 243 $(NSOF)_3^+$ (25,7) ; 224 $(NSO)_3F_2^+$ (100) sowie weitere Bruchstücke

X = $-NSCl_2$

340 $(NSO)_3F_2NSCl_2^+$; 305 $(NSO)_3F_2NSCl^+$; 286 $(NSO)_3FNSCl^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$; 208 $(NSOF)NS^+$; 102 SCl_2^+ sowie weitere Bruchstücke

X = $-(NSO)_3F_2(NHCO)_2$

534 $[(NSO)_3F_2NHCO]_2^+$; 267 $(NSO)_3F_2NHCO^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$ sowie weitere Bruchstücke

4. Zur Aminolyse von Sulfanurfluorid

Die Reaktionen von Sulfanurfluoriden mit primären und sekundären Aminen ergaben bisher nur die di-substituierten Produkte [28]. Entsprechende monosubstituierte Produkte sind bisher noch nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Reaktionsverhalten des trimeren Sulfanurfluorids in Gegenwart einiger Amine [36] mit unterschiedlicher Basizität untersucht.

a) Reaktionen mit sekundären Aminen

Die Umsetzung zwischen Sulfanurfluorid und sekundären Aminen liefert bei Raumtemperatur nur das mono-Substitutionsprodukt.

$$[NS(O)F]_3 + 2\ HNR_2 \rightarrow [NSO]_3F_2NR_2 + R_2NH{\cdot}HF$$

$R = -CH_3, -C_2H_5$

$[NSO]_3F_2N(CH_3)_2$ ist ein Festkörper, der im Vakuum bei Raumtemperatur sublimiert.

$[NSO]_3F_2N(C_2H_5)_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt.
Beide Verbindungen sind umempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und sind unzersetzt haltbar.

b) Reaktionen mit primären Aminen

Die Umsetzung zwischen Sulfanurfluorid und primären Aminen liefert unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Substanzen für die die Bruttoformel $[NS(O)F]_3{\cdot}3\ H_2NR$ aufgestellt wurde.

$$[NS(O)F]_3 + 3\ H_2NR \rightarrow [NSO]_3F_2NHR \cdot RNH_2 + RNH_2 \cdot HF$$

$R = -CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$

Hierbei handelt es sich nicht um ein einheitliches Produkt, sondern um ein Gemisch zweier Addukte im Verhältnis 1 : 1. Für die Formulierung der Reaktionsgleichung sprechen die folgenden Befunde:

1) Die Verbindung ergibt im Massenspektrum ein Molekülion von $[NSO]_3F_2NHR$
2) Die ^1H-NMR-Spektren zeigten für die $-CH_3$ Gruppe zwei chemische Verschiebungen.
3) In 5 %-iger Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung läßt sich der gleiche Feststoff ausfällen wie mit dem später beschriebenen $[NS(O)]_3F_2NH \cdot H_2NR$.

Um die freien Verbindungen herzustellen wird eine Suspension dieser Addukte in Äther mit HCl-Gas protoniert.

$$[NSO]_3F_2NHR \cdot RNH_2 + HCl \rightarrow [NSO]_3F_2NHR + RNH_2 \cdot HCl$$

$R = -CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$

Die entstehenden Verbindungen sind farblose Feststoffe und löslich.

Das Anilinderivat läßt sich in der Umsetzung mit Lithiumbutyl in ein Lithiumsalz überführen, das stark hydrolyseempfindlich ist.

$$[NSO]_3F_2NHC_6H_5 + LiC_4H_9 \rightarrow [(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-Li^+ + C_4H_{10}$$

c) Si - N - Spaltungsreaktionen mit $[NS(O)F]_3$

Zur direkten Darstellung von Sulfanurfluorid-Derivaten mit primären Aminen bot sich die Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNHR$ an. ($R = -CH_3, -C_2H_5$)

Überraschend entstehen hierbei in Chloroform unlösliche Verbindungen der Zusammensetzung $[NSO]_3F_2NHR \cdot H_2NR$, ferner weitere lösliche Produkte, die bisher nicht identifiziert werden konnten.

$$[NSOF]_3 + (CH_3)_3SiNHR \rightarrow [NSO]_3F_2NHR \cdot H_2NR + (CH_3)_3SiF$$

$R = -CH_3, -C_2H_5$

Die Zusammensetzung der Addukte wurde anhand der Elementaranalyse, IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

In reiner Form ist das Amin wahrscheinlich durch Wasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff-Brückenbindungen addiert. Folgende Strukturformel [Abb. 2] wird anhand der IR-Spektren vorgeschlagen:

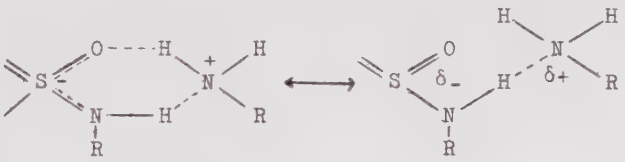


Abb. 2

Die Aminaddukte sind im Gegensatz zu den freien Verbindungen sehr gut in Wasser löslich. Aus Lösungen lassen sich mit $(C_6H_5)_4PCl$ sofort die Tetraphenylphosphoniumsalze ausfällen.

$$(C_6H_5)_4PCl + [NSO]_3F_2NHR \cdot H_2NR \rightarrow [(NSO)_3F_2NR]^-[P(C_6H_5)_4]^+ + HCl \cdot H_2NR$$

Die gleiche Reaktion verläuft mit der freien Verbindung langsamer und nicht vollständig. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß im ersteren Fall die Aminaddukte in Wasser in Ionen dissoziiert sind.

d) Experimenteller Teil

Dimethylamino-trioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2N(CH_3)_2$

Diäthylamino-trioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2N(C_2H_5)_2$

12,2 g $[NSOF]_3$ (0,05 Mol) werden in 100 ml Diäthyläther gelöst und auf -40 °C abgekühlt. In diese Lösung wird unter Rühren 0,1 Mol Dimethylamin (Diäthylamin) eingeleitet. Das entstandene Ammoniumhydrofluorid wird in einer Stickstoffiltrationsanlage abfiltriert und das Filtrat weitgehend von Äther befreit. Der verbleibende farblose Festkörper (farblose Flüssigkeit) wird im Vakuum sublimiert (fraktioniert destilliert).
Die Analysen, Ausbeute und physikalischen Daten der Verbindungen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

$[NSOF]_3 \cdot 3\ CH_3NH_2$

$[NSOF]_3 \cdot 3\ C_2H_5NH_2$

Als Reaktionsgefäß dient ein 250 ml Zweihalskolben, versehen mit einem Dimrothkühler und Gaseinleitungsrohr.

12 g $[NSOF]_3$ (0,05 Mol) werden in 150 ml Äther gelöst. Bei Raumtemperatur wird ein Überschuß von primären Amin eingeleitet, danach werden im Vakuum alle flüchtigen Stoffe abgezogen und das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet.

$(NSOF)_3 \cdot 3\ CH_3NH_2$ Ausbeute: 16,5 g (98 %)

Analyse (in %) $H_{15}C_3F_3N_6S_3$

	C	H	F	N	S
ber.	10,7	4,46	16,95	25,0	28,6
gef.	10,8	4,56	17,1	24,9	28,5

$(NSOF)_3 \cdot 3\ C_2H_5NH_2$ Ausbeute: 18,3 g (97 %)

Analyse (in %): $H_{21}C_6F_3N_6O_3S_3$

	C	H	F	N	S
ber.	19,0	5,55	15,1	22,2	25,4
gef.	19,0	5,49	15,3	22,2	25,3

Das Massenspektrum zeigt die gleichen Abbauprodukte wie das primäre Aminderivat.

Methylaminotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NHCH_3$

Äthylaminotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NC_2H_5$

Zu einer Suspension von 0,03 Mol $(NSOF)_3 \cdot 3\ RNH_2$ in 150 ml Äther wird bei Raumtemperatur unter Rühren 10 Minuten lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Der entstandene Feststoff wird unter Stickstoff abfiltriert, anschließend vom Äther befreit und im Vakuum durch Sublimation gereinigt.

Phenylaminotrioxodifluorcyclotrithiazen $[NSO]_3F_2NHC_6H_5$

Eine Lösung von 12,2 g $[NSOF]_3$ in 150 ml Äther wird bei -5 °C mit 4,7 g Anilin (0,05 Mol) tropfenweise versetzt. Anschließend werden 5,9 g Trimethylamin (0,1 Mol) in die Lösung eingeleitet. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man rührt die Lösung noch zwei Stunden bei 0 °C und leitet dann 10 Minuten lang trockenes HCl ein. Der entstandene Niederschlag wird unter einer Stickstoffatmosphäre abfiltriert und der Äther anschließend abgesaugt. Der zurückbleibende farblose Festkörper wird durch Sublimation im Vakuum bei 65 °C gereinigt.

Tabelle 6

		$R\text{-}N(CH_3)_2$	$R\text{-}N(C_2H_5)$	$R\text{-}NHCH_3$	$R\text{-}NHC_2H_5$	$R\text{-}NHC_6H_5$
Analysen in %						
C	ber.	8,96	16,2	4,73	8,95	22,8
	gef.	9,0	16,3	4,8	9,1	22,8
H	ber.	2,24	3,38	1,57	2,24	1,90
	gef.	2,26	3,51	1,52	2,29	1,82
F	ber.	14,1	12,8	14,95	14,1	12,0
	gef.	14,2	12,7	15,0	13,9	12,1
N	ber.	20,9	18,9	22,0	20,9	17,7
	gef.	21,0	19,0	22,0	20,9	17,6
S	ber.	35,9	32,5	37,9	35,9	30,2
	gef.	35,9	32,4	37,7	35,9	30,0
Ausbeute in %		90	43	73	82	71
Mol.Gew.	ber.	268	296	254	268	316
	gef.	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e
Fp. [in °C]		61,5				82,5
Kp. [in °C]			62/0,01 Torr			

Massenspektren in m/e (ohne Angaben der rel. Intensitätten, weil als Festkörper vermessen)

$[NSO]_3F_2N(CH_3)_2$

268 $(NSO)_3F_2N(CH_3)_2^+$; 267 $(NSO)_3F_2N(CH_3)(CH_2)^+$;
226 $(NSO)_3F_2H_2^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$;

$(NSO)_3F_2N(CH_3)_2$

296 $(NSO)_3F_2N(C_2H_5)_2^+$; 281 $(NSO)_3F_2N(C_2H_5)(CH_2)^+$;
267 $(NSO)_3F_2N(C_2H_5)^+$; 253 $(NSO)_3F_2N(CH_3)^+$;
233 $(NSO)_3FNCH_2^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$

$(NSO)_3F_2NHCH_3$

254 $(NSO)_3F_2NH(CH_3)^+$; 240 $(NSO)_3FNH_2^+$; 233 $(NSO)_3FNCH_2^+$;
226 $(NSO)_3F_2H_2^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$

$(NSO)_3F_2NHC_2H_5$

268 $(NSO)_3F_2NHC_2H_5^+$; 253 $(NSO)_3F_2NH(CH_2)^+$;
233 $(NSO)_3FNCH_2^+$; 224 $(NSO)_3F_2^+$

$(NSO)_3F_2NHC_6H_5$

316 $(NSO)_3F_2NH(C_6H_5)^+$; 296 $(NSO)_3FNC_6H_5^+$;
224 $(NSO)_3F_2^+$

$[(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-Li^+$

Zu einer Lösung von 4,4 g $[NSO]_3F_2NHC_6H_5$ (0,014 Mol) in 100 ml n-Heptan werden bei -30 °C 4,1 g einer 20 %-igen Lösung von Lithiumbutyl in n-Pentan (0,0133 Mol) LiC_4H_9 langsam unter Rühren zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und sublimiert bei 90 °C im Vakuum die noch nicht umgesetzten Reaktanten aus dem Reaktionsprodukt heraus.

Ausbeute: 3,8 g (88 %)

Analyse in % $C_6H_5F_2N_4S_3Li$

	C	H	F	N	S	Li
ber.	22,4	1,55	11,8	17,45	29,9	2,17
gef.	22,3	1,63	12,0	17,3	29,6	2,03

$[NSO]_3NHR \cdot H_2NR$ (R = $-CH_3$, $-C_2H_5$)

12,2 g $[NSOF]_3$ (0,05 Mol) werden in 200 ml Chloroform gelöst und bei 0 °C mit 0,05 Mol $(CH_3)_3SiNHR$ versetzt (R = $-CH_3$, $-C_2H_5$).

Die Temperatur der Reaktionsmischung wird für 2 Stunden auf 40 °C erhöht. Der entstandene weiße unlösliche Feststoff wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet und anschließend im Vakuum bei 55 °C sublimiert.

a) $[NSO]_3F_2NHCH_3 \cdot CH_3NH_2$ Fp. 122 °C

Ausbeute: 4,0 g (28 %)

Analyse (in %) $C_2H_9F_2N_5S_3$

	C	H	F	N	S
ber.	8,4	3,15	13,5	24,5	33,6
gef.	8,7	3,4	13,5	24,5	33,5

b) $[NSO]_3F_2NHC_2H_5 \cdot C_2H_5NH_2$ Fp. 118 °C

Ausbeute: 4,7 g (30 %)

Analyse (in %) $C_4H_{13}F_2N_5S_3$

	C	H	F	N	S
ber.	15,35	4,15	12,15	22,3	30,7
gef.	15,4	4,14	11,8	22,4	30,9

Das Massenspektrum dieser Addukte zeigt die gleichen Abbauprodukte wie die freie Verbindung.

$[(NSO)_3F_2NR]^-[P(C_6H_5)_4]^+$ (R = $-CH_3$, $-C_2H_5$)

In einem Becherglas wird zu 100 ml einer 2,5 %-igen wässrigen Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Rühren 1 g des Adduktes zugefügt. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus, der durch Filtration abgetrennt, gewaschen und im Vakuum getrocknet Wird.

a) $[(NSO)_3F_2NCH_3]^-[P(C_6H_5)_4]^-$

Ausbeute: 2,2 g (94 %)

Analyse (in %) $C_{25}H_{23}F_2N_4S_3PO_3$

	C	H	F	N	S	P
ber.	50,7	3,88	6,42	9,48	16,2	5,23
gef.	50,6	3,89	6,4	9,5	16,2	5,1

b) $[(NSO)_3F_2NC_2H_5]^-[P(C_6H_5)_4]^+$

Ausbeute: 2,07 g (91 %)

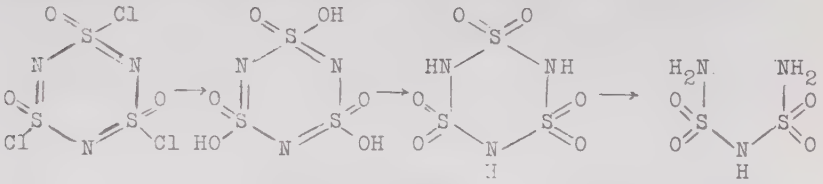
Analyse (in %) $C_{26}H_{25}F_2N_4O_3PS_3$

	C	H	F	N	S	P
ber.	51,85	4,13	6,27	9,25	5,12	15,85
gef.	52,0	4,04	6,5	9,3	5,0	15,9

5. Reaktionen mit Verbindungen der 6. Hauptgruppe

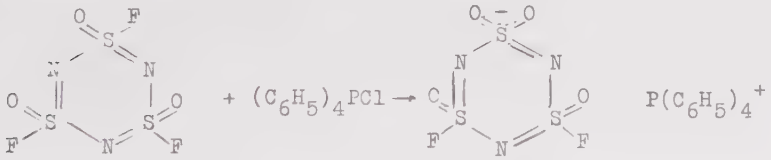
a) Hydrolyse von Sulfanurfluorid

M. GOEHRING zeigte, daß die Hydrolyse von $[NS(O)Cl]_3$ über mehrere Stufen zu Imidosulfamid und Schwefelsäure führt [29].



Die Ringspaltung ist vermeidbar, wenn die Hydrolyse nach HAZELL mit einer Silbernitratlösung durchgeführt wird. Man erhält das Silbersalz von Trisulfimid [30].

Da Sulfanurfluorid und Wasser nicht mischbar sind, erfolgt bei Raumtemperatur keine Hydrolyse. In einer 5 %-igen, siedenden Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid ist ein F-Atom substituierbar, ohne daß eine Ringspaltung eintritt, da das Hydrolyseprodukt sofort als Tetraphenylphosphoniumsalz ausfällt.



b) Reaktionen mit Natriumalkoholaten und -thiolaten

Von den Fluorcyclophosphazenen sind Umsetzungen mit Natriumalkoholaten und -thiolaten zu den entsprechenden Derivaten bekannt [31]. Mit Sulfanurfluorid gelingt diese

Reaktion selbst in siedendem Äther nicht.

c) Experimenteller Teil $[(NSO)_3F_2O]^-[P(C_6H_5)_4]^+$

3 g $[NS(O)F]_3$ (0,0125 Mol) und 100 ml einer 5 %-igen wäßrigen $P(C_6H_5)_4Cl$-Lösung werden 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Fp.: 166 °C

Ausbeute: 3,3 g (46 %)

Analyse (in %) $C_{24}H_{20}F_2N_3PS_3$

	C	H	F	N	P	S
ber.:	49,7	3,45	6,55	7,25	5,35	16,6
gef.:	49,3	3,43	6,4	7,3	5,4	16,5

6. Spektroskopischer Teil

a) IR- und Raman-Spektren

Zur weiteren Charakterisierung der dargestellten Verbindungen werden die Infrarot- und Raman-Spektren herangezogen. Die Zuordnung der Banden erfolgt durch Vergleich mit bereits bekannten Sulfanur-Chloriden und cis-trans Sulfanur-Fluoriden [35].

Von den Sulfanurhalogeniden, $[NSOX]_3$, existieren je zwei Isomere, die sich in der Stellung der exocyclischen Atome zum Ring unterscheiden. Das cis-Isomere hat die höhere Symmetrie (C_{3v}), da hier Entartungen von Normalschwingunggen auftreten, müßte es ein einfacheres Spektrum besitzen als das trans-Isomere (C_s-Symmetrie).

In den IR-Spektren dieser Verbindungen treten hohe Ring-Valenzschwingungen auf, (ν_{as} S=N; cis $[NSOF]_3$ 1165 cm^{-1}, trans $[NSOF]_3$ 1170 cm^{-1}, α-$[NSOCl]_3$ 1100 cm^{-1}) die auf einen π-Bindungsanteil im Ring hinweisen.

Die ν_{as} (S=O)-Valenzschwingungen werden bei: cis $[NSOF]_3$ 1395 cm^{-1}, trans $[NSOF]_3$ 1385 cm^{-1}, α-$[NSOCl]_3$ 1330 cm^{-1} beobachtet.

Die SF-Valenzschwingungen treten im Bereich von 700 - 600 cm^{-1} auf.

Aus Tab. 7 gehen die Spektren der α-Sulfanurchlorid und cis-, trans-Sulfanurfluoride hervor. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4 das Spektrum der α-$[NSOX]_3$ und cis-, trans-$[NSOF]_3$ aufgezeichnet.

Die Schwingungsspektren der monosubstituierten Derivate des Sulfanurfluorids sind aufgrund der niederen Symmetrie der Moleküle, sowie der relativ großen Atome recht komplex. Da selbst der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Sulfanurfluorid, noch nicht vollständig zugeordnet werden konnte, soll im folgenden lediglich auf die Valenzschwingungen des Ringgerüstes eingegangen werden, die im Falle der $[NS(O)F_2NSOCl$, $[NS(O)F][NS(O)Cl]_2$ und der Aminderivate vom trimeren Sulfanurfluorid im Bereich von 600 - 1400 cm^{-1} anzutreffen sind (vergl. Tab. 8-13 und Abb. 5-10).

Für die Lage von $\nu_S(SN)$ kann ein Intervall von 700 - 800 cm^{-1} angegeben werden. Eine Zuordnung der auftretenden Absorptionen ist jedoch nicht möglich, da Kopplung mit der in diesem Bereich anzutreffenden $\nu_S(SF)$ zu erwarten ist.

Tabelle 7 Valenzschwingungen der Sulfanurhalogenid-Gerüste

α-$[NSOCl]_3$ (f) (1)				cis-$[NSOF]_3$ (fl) (2)				trans-$[NSOF]_3$ (fl) (3)				Zuordnung
IR		Raman		IR		Raman		IR		Raman		
1330	(b-st)	1343	(m)	1385	(b,st)	1420	(m)	1380	(sst)	1406	(m)	ν_{as} (S=O)
				1245	(sch)							
1161	(sch)			1165	(sst)			1174	(sst)			ν_{as} (S=N)
1100	(b,st)			1055	(sch)			1060	(sch)			ν_{s} (S=O)
				940	(sch)	900	(sw)			882	(sw)	
875	(sw)			870	(sst)			898	(sst)			
810	(m)			775	(sst)			785	(sst)			ν_{s} (S=N)
714	(sch)	709	(m)			708				705		ν_{as} (SF)
700	(m,st)			700	(m)							
663	(m,st)	670	(m)	675	(sw)	663		655	(sw)			ν_{s} (SF)
				625	(sw)					639		
546	(b,st)	555	(sw)	555	(sst)	563		545				δ_{as} (SF), ν_{as} (SCl)
		525	(m)	505	(sst)	521		520	(st)	528		ν_{s} (SCl)
426	(m)	428	(st)					475	(sw)	475		
								455	(sw)	413		ν_{as} (SCl)
		398	(sw)			375						
345	(m)			365	(m)					366		

Tabelle 8 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2X$ und $[NSO]_3FX_2$

(X = -Cl, $-NPCl_3$, $-NSCl_2$, $-NSOF_2$) ; (X = -Cl)

X = -Cl		X = $-NPCl_3$		X = $-NSOF_2$		X = $-NSCl_2$		X = -Cl		Zuordnung
1385	(b,st)	1365	(b,st)	1434	(m-st)	1370	(sst)	1350	(sst)	ν_{as} (S=O)
						1318	(st)			
1215	(st)	1303	(b,st)	1375	(st)			1205	(sw)	ν_{as} (P=N)
		1240	(b,st)	1334	(st)					
1140	(b,st)	1135	(b,st)	1136	(sst)	1145	(sst)	1133	(sst)	ν_{as} (S=N)
						1080	(sst)			ν_{s} (S=O)
840	(sst)	875	(sch)	905	(sch)	1000	(sch)	837	(st)	ν_{s} (S=N)
		840	(b,st)	878	(m,st)	875	(st)			
				830	(m)	830	(m)			
775	(sst)	780	(sst)					768	(sst)	ν_{as} (SF)
		755	(sst)	765	(m)	760	(st)			ν_{s} (SF)
695	(st)	700	(sw)	730	(m)					
						710	(m,st)	691	(m)	ν_{as} (PCl), δ_{as} (SF)
		635	(sw)			630	(sw)			ν_{s} (PCl), ν_{as} (SCl)
		610	(sst)			595	(sw)			
565		560	(m)			550	(m)	557	(sst)	ν_{s} (SCl)
		515	(st)			515	(m)	512	(sst)	ν_{as} (SCl)
		490	(m)			480	(sw)			
						415	(m)			

Tabelle 9 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2X$
($X = -NH_2$ und $-[NSO]_3F_2(NHCO)_2$)

$X = -NH_2$		$X = -[NSO]_3F_2(NHCO)_2$		Zuordnung
3304	(st)	3285	(st)	ν_{as} (NH)
3118	(b,st)	3180	(st)	ν_{s} (NH)
		1735	(st)	ν_{as} (CO)
1395	(st)			
1360	(sst)	1350	(sst)	ν_{as} (S=O)
1330	(st)	1305	(sw)	ν_{as} (CN)
1270	(st)			
		1189	(st)	
1135	(sst)	1163	(sh)	ν_{as} (S=N)
1055	(m)	1090	(st)	ν_{s} (S=O)
		910	(m)	
850	(sst)	870	(sh)	ν_{s} (S=N)
810	(sst)	820	(m)	
772	(sst)	762	(m)	ν_{as} (SF)
705	(sst)			ν_{s} (SF)
627	(st)	632	(sh)	
		610	(sw)	δ_{as} (SF)
		595	(sw)	
563	(st)			
537	(st)			

Tabelle 10 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2NR_2$

(R = $-CH_3$ und $-C_2H_5$).

R = $-CH_3$		R = $-C_2H_5$		Zuordnung
2950	(m)	2985	(m)	ν_{as} (CH)
2890	(sw)	2890	(sw)	ν_s (CH)
1469	(m)	1461	(m)	
1455	(m)	1450	(sch)	δ_{as} (CH)
1378	(sst)	1377	(sst)	ν_{as} (S=O)
1365	(sw)	1361	(sst)	
1293	(sw)	1290	(st)	δ_s (CH)
1262	(sw)			
		1198	(m,st)	
1151	(m)	1149	(sst)	ν_{as} (S=N)
1131	(sst)	1131	(sst)	ν_s (S=O)
1048	(m)	1078	(m)	δ_{as} (NCH_3)
1022	(m)	1021	(st)	
970	(m)	963	(m)	
863	(m,st)	870	(m-st)	δ_{as} (CH)
849	(m,st)	851	(m)	
738	(sst)	786	(st)	ν_s (SN)
696	(sw)	698	(m,st)	ν_{as} (SF)
548	(m,st)	553	(m)	ν_s (SF)
518	(sw)	517	(st)	
460	(m)	488	(st)	δ_{as} (SF)

Tabelle 11 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2NHR$
($R = -CH_3$, $-C_2H_5$ und $-C_6H_5$)

$R = -CH_3$		$R = -C_2H_5$		$R = -C_6H_5$		Zuordnung
3300	(m)	3320	(m-st)	3300	(m)	ν_{as} (NH)
3010	(sw)	3000	(sw)	3060	(sw)	ν_{as} (CH)
1880	(sw)	1870	(sw)			ν_s (CH)
1465	(m)	1450	(sw)	1490	(m)	δ_{as} (CH)
1375	(sst)	1370	(sst)	1370	(sst)	ν_{as} (S=O)
1355	(sst)					
1280	(st)	1290	(st)	1280	(m-st)	
1150	(sst)	1155	(sst)	1145	(st)	ν_{as} (S=N)
1090	(st)	1065	(st)	1060	(sw)	ν_s (SO), $\delta_N(CH_3)$
910	(sch)	985	(m)	965	(sw)	ν_{as} (CH)
865	(st)	860	(st)	865	(m,st)	ν_s (CH)
795	(st)	808	(st)	810	(m,st)	
745	(st)	755	(st)	760	(m,st)	ν_s (S=N)
705	(m)	700	(s)	690	(m)	ν_{as} (SF)
570	(m)	570	(m)	595	(sw)	ν_s (SF)
515	(m,st)	522	(m,st)	550	(m)	δ_{as} (SF)
				523	(m)	
490	(m,st)	497	(m,st)	490	(sw)	δ_s (SF)

Tabelle 12 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2NHR \cdot H_2NR$ ($R = -CH_3$ und $-C_2H_5$).

$R = -CH_3$		$R = -C_2H_5$		Zuordnung
3290	(st)	3300	(m)	ν_{as} (NH)
3200	(sw)	3230	(m)	ν_s (NH)
3180	(st)	3170	(m)	ν_s (NH···O)
3030	(m)	3030	(sw)	ν_{as} (CH)
2980	(m)	2970	(m)	ν_s (CH)
1625	(m,st)	1610	(m,st)	δ_{as} (NH)
1605	(m,st)			
1520	(st)	1520	(m,st)	δ_s (NH)
1460	(m,st)	1470	(sw)	δ_{as} (NCH_3)
1425	(m,st)	1450	(sw)	
		1340	(sst)	
1325	(sst)	1325	(sst)	ν_{as} (S=O)
1270	(sst)	1255	(st)	
1190	(sst)	1180	(m,st)	
1110	(b,sst)	1130	(sst)	ν_{as} (S=N)
980	(m,st)	1005	(m,st)	δ_{as} (CH)
845	(sst)	840	(st)	δ_s (CH)
770	(sst)	770	(st)	ν_s (S=N)
720	(sst)	690	(st)	
605	(m)	605	(m,st)	ν_{as} (SF)
575	(m,st)			ν_s (SF)
535	(st)	525	(st)	δ_{as} (SF)
515	(sst)	515	(st)	δ_s (SF)

Tabelle 13 IR-Spektren von $[(NSO)_3F_2NR]^-$
($R = -CH_3$ und $-C_2H_5$)

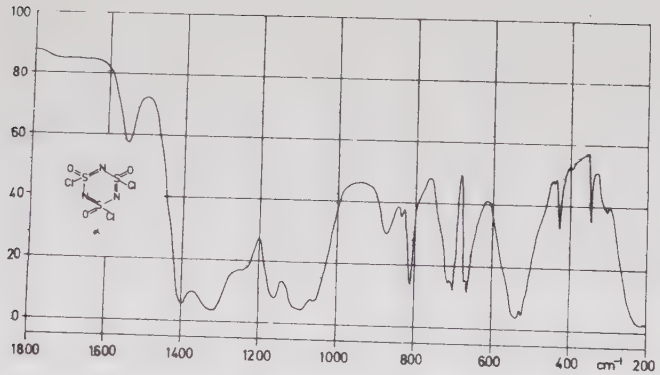
$R = -CH_3$		$R = -C_2H_5$		Zuordnung
2930	(sw)	2930	(m)	ν_{as} (CH)
2870	(sw)	2890	(sw)	ν_s (CH)
1480	(m,st)	1482	(m,st)	δ_{as} (NCH_3)
1347	(sst)	1342	(sst)	
1335	(sst)	1328	(sst)	ν_{as} (S=O)
1146	(sst)	1165	(m)	ν_{as} (S=N)
1125	(sst)	1120	(sw)	
1100	(sst)	1110	(sst)	ν_s (S=O)
1084	(sst)	1070	(sw)	ν_{as} (CH)
992	(st)	997	(m,st)	ν_s (CH)
838	(sst)	830	(st)	
788	(st)	790	(m,st)	
765	(sst)	763	(st)	ν_s (SN)
753	(sst)	754	(sst)	
720	(sst)	725	(st)	ν_{as} (SF)
684	(sst)	692	(sst)	ν_s (SF)
612	(m)	615	(sw)	
592	(m)	596	(m)	δ_{as} (SF)
560	(m)	570	(sw)	δ_s (SF)

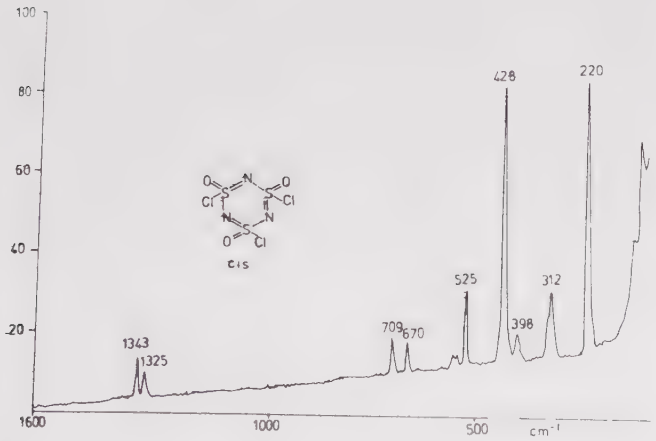
Tabelle 14 IR-Spektren von a) $[(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-$

b) $[(NSO)_3F_2O]^-$

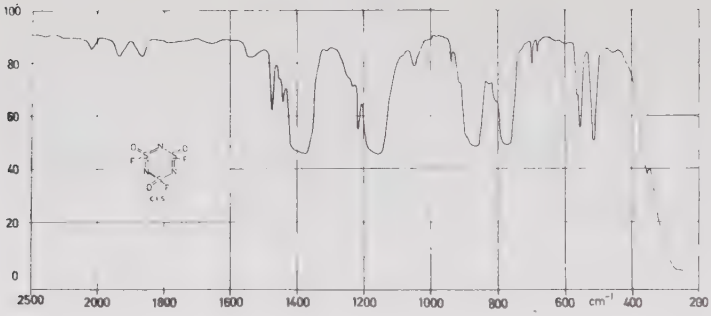
(a)		(b)		Zuordnung
1370	(m-st)	1357	(sst)	ν_{as} (S=O)
1320	(sst)	1322	(sst)	
1150	(sst)	1165	(sst)	ν_{as} (S=N)
1080	(sst)	1103	(sst)	
965	(sw)	994	(m,st)	ν_s (S=O)
870	(st)	851	(m,st)	
795	(sst)	781	(sst)	
755	(m)	758	(st)	ν_s (S=N)
735	(sst)	747	(m,st)	
695	(st)	721	(sst)	ν_{as} (SF)
685	(st)	687	(sst)	ν_s (SF)
640	(st)	625	(st)	δ_{as} (SF)
570	(st)	560	(m)	δ_s (SF)
520	(st)	525	(sst)	
500	(m)	512	(sch)	

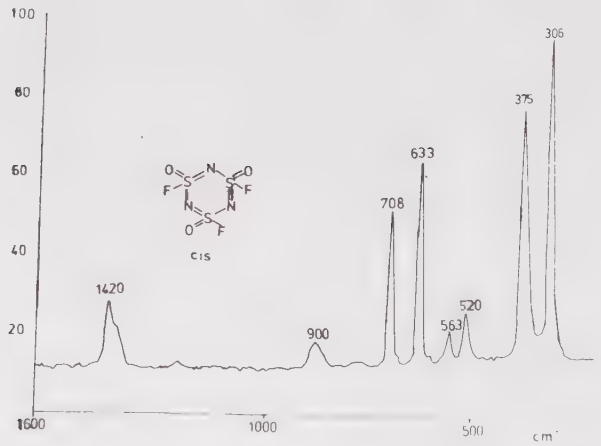
Abbildung 4 IR- und Raman-Spektren von α-$[NS(O)Cl]_3$



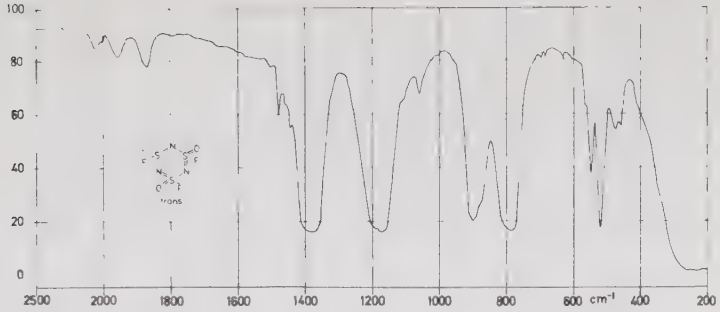


IR- und Raman-Spektren von cis $[NS(O)F]_3$





IR- und Raman-Spektren von trans $[NS(O)F]_3$



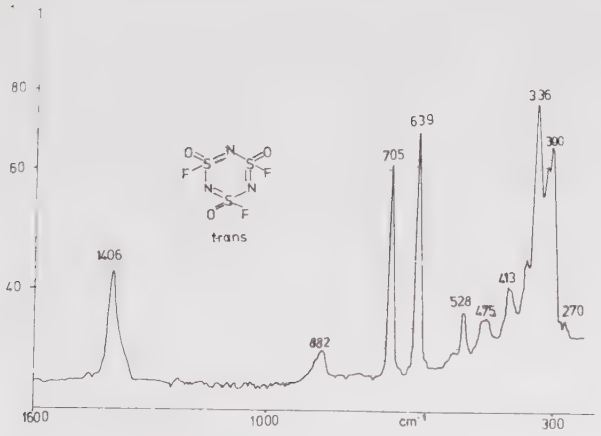
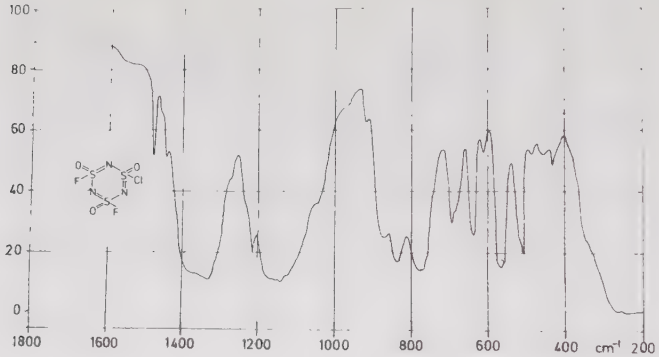
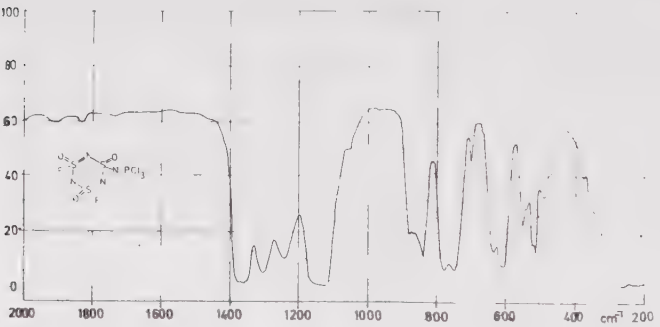
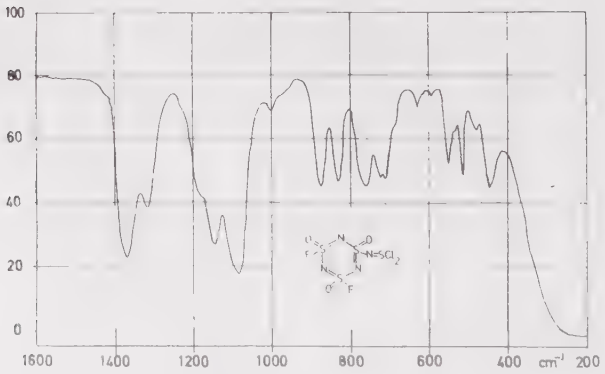


Abbildung 5 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)X]$

(X = -Cl, $-NPCl_3$ und $-NSCl_2$)

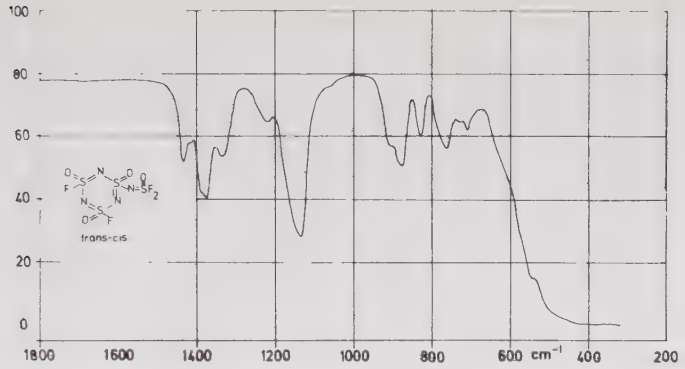






IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)X]$ und $[NS(O)F][NS(O)X]_2$

(X = $-NSOF_2$ und -Cl)



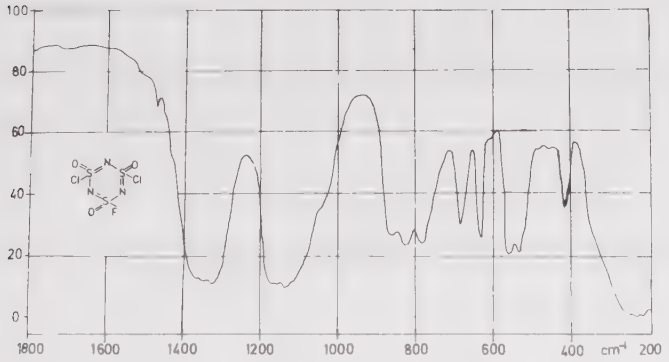
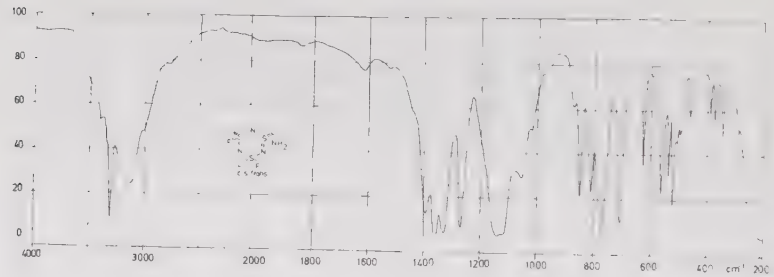


Abbildung 6 IR-Spektren von $[NSO]_3F_2X$

($X = -NH_2$ und $-[(NSO)_3(FNHCO)_2]$)



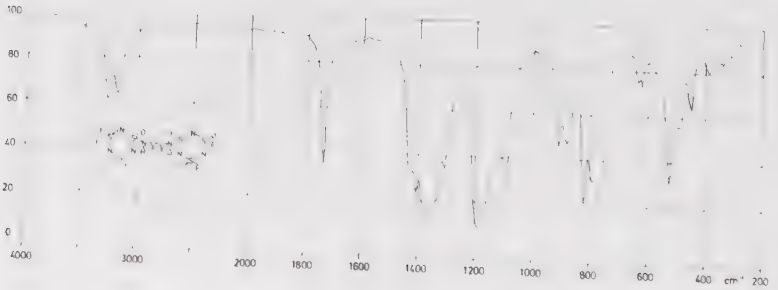
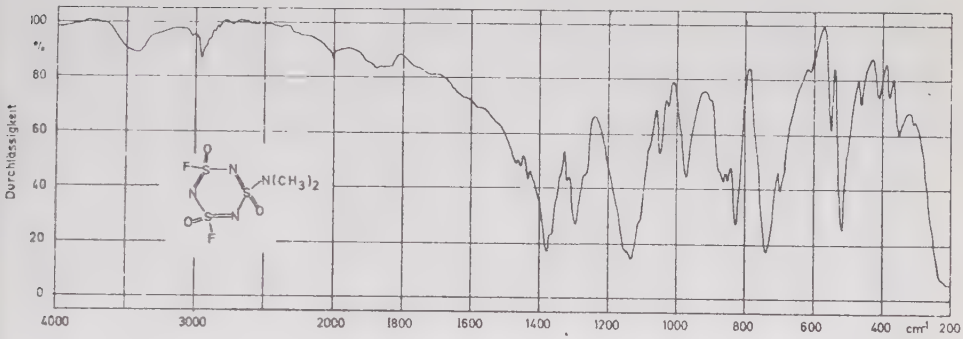


Abbildung 7 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)NR_2]$

($R = -CH_3$ und $-C_2H_5$)



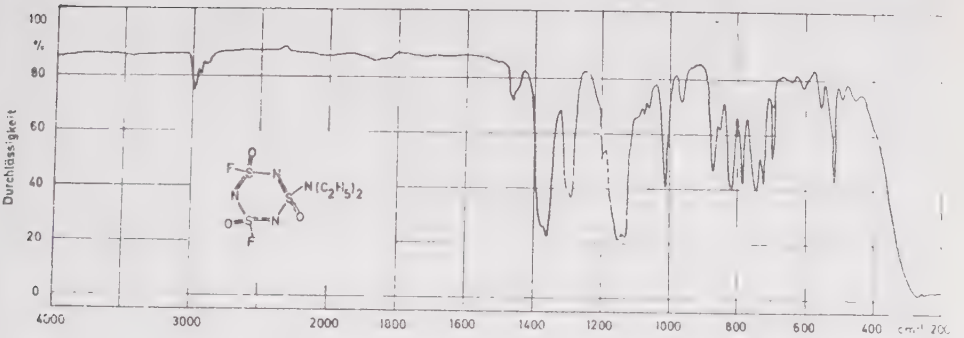
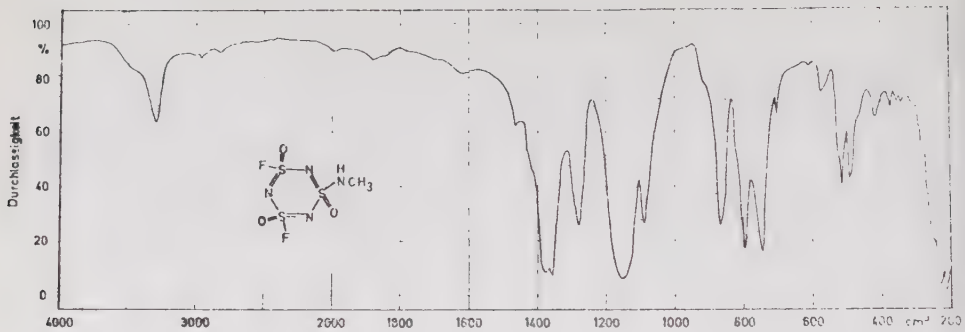
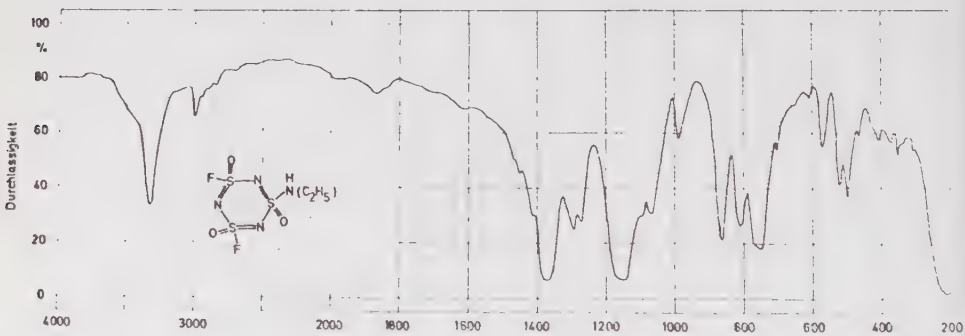


Abbildung 8 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)NHR]$

(R = $-CH_3$, $-C_2H_5$ und $-C_6H_5$)





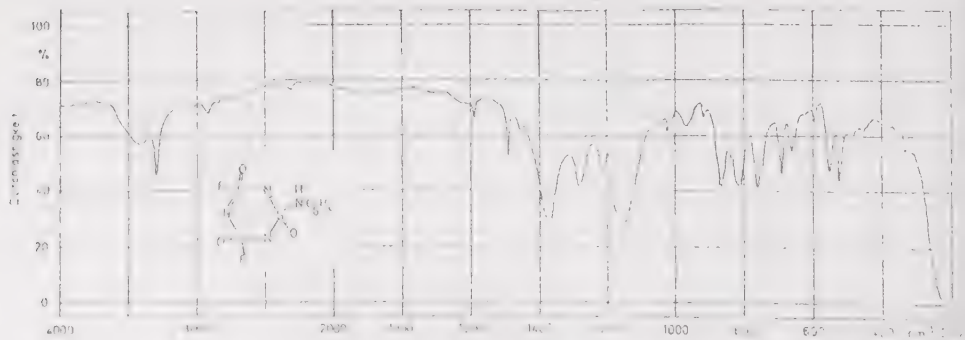
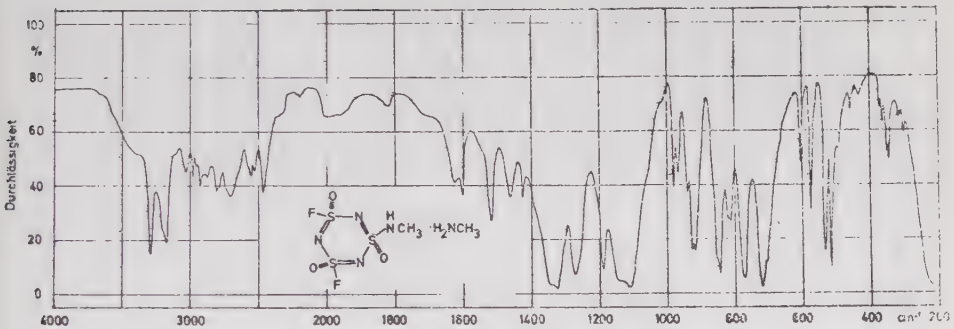


Abbildung 9 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)NHR]\cdot RNH_2$

(R = $-CH_3$ und $-C_2H_5$)



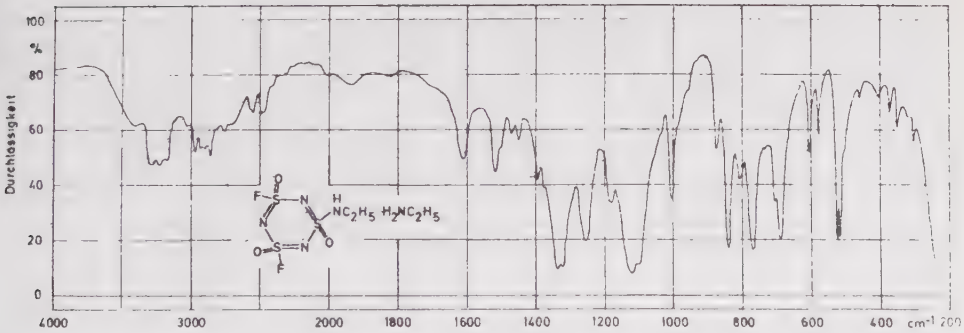
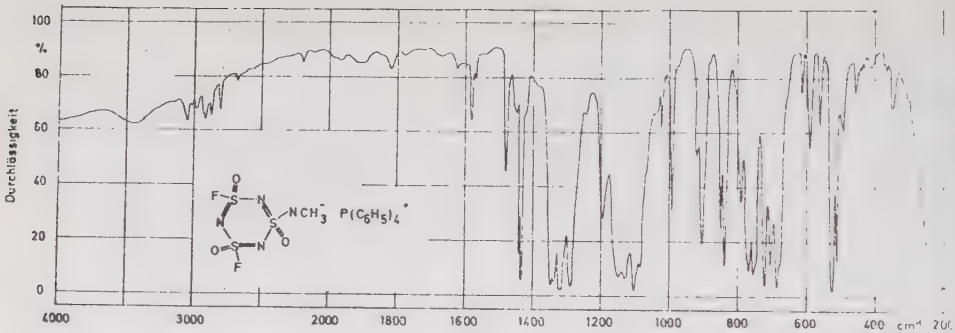
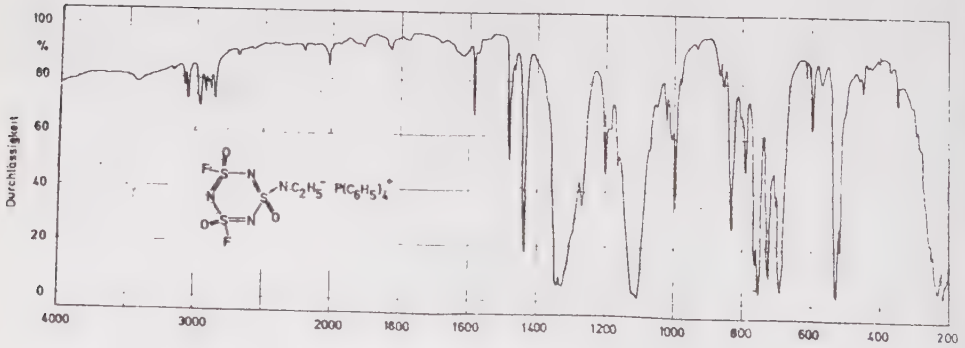


Abbildung 10 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NS(O)NR]^-$

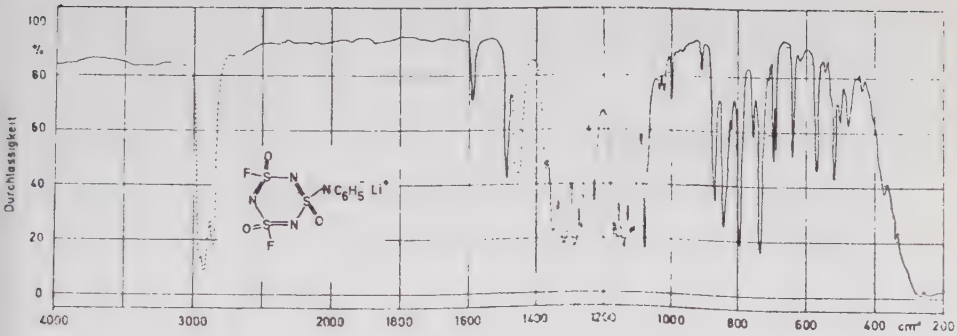
(R = $-CH_3$ und $-C_2H_5$)

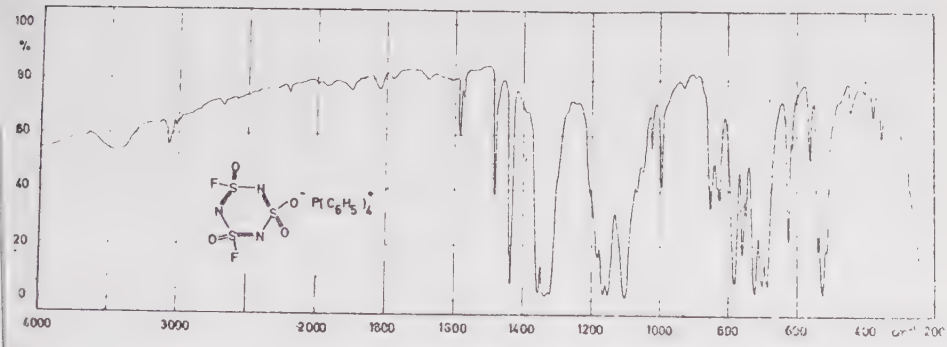




IR-Spektren von a) $[(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-$

b) $[(NSO)_3F_2O]^-$





b) Kernmagnetische Resonanzspektren

Die cyclischen Fluortrioxotrithiazene bilden aufgrund ihrer magnetisch aktiven Kerne ^{19}F (in einigen Fällen auch ^{1}H und ^{31}P) ein geradezu ideales Anwendungsfeld für NMR-spektroskopische Untersuchungen.

^{1}H - NMR -Spektren

Die aus den Protonspektren dieser Verbindungen zu entnehmenden Parameter gehen aus Tab. 15 hervor.

Tabelle 15 Chemische Verschiebungen $\delta\,^1H$ (NH, CH_2, CH_3, CH) und Kopplungskonstanten $^3I_{HH}$

Verbindung	$\delta\,^1H$ (NH) [ppm]	$\delta\,^1H$ (CH_2) [ppm]	$\delta\,^1H$ (CH_3) [ppm]	$\delta\,^1H$ (CH) [ppm]	$^3I_{HH}$ [Hz]
$[NSO]_3F_2NH_2$	-5,95				
$[(NSO)_3F_2NHCO]_2$	-9,38				
$[NSO]_3F_2NHCH_3$	-6,60		-2,80		
$[NSO]_3F_2NHC_2H_5$	-7,23	-3,28	-1,25		7,5
$[NSO]_3F_2NHC_6H_5$	-8,67			-7,4;-7,55	
$[NSO]_3F_2N(CH_3)_2$			-2,91		
$[NSO]_3F_2N(C_2H_5)_2$		-3,52	-1,38		7,0
$[(NSO)_3F_2NCH_3]^-[P(C_6H_5)_4]^+$			-2,33		
$[(NSO)_3F_2NC_2H_5]^-[P(C_6H_5)_4]^+$			-0,90		8,0
$[(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-Li^+$				-6,5	
$[NSO]_3F_2NHCH_3 \cdot CH_3NH_2$	-6,44	-2,44;-2,49			
$[NSO]_3F_2NHC_2H_5 \cdot C_2H_5NH_2$	-6,93	-3,12;-3,15	-1,20;-1,30		7,4
$[(NSO)_3F_2O]^-[P(C_6H_5)_4]^+$				-6,7	

^{19}F - NMR-Spektren

$[NSOF]_3$ hat zwei Strukturisomere, die anhand des ^{19}F - NMR - Spektrums (Abb. 11) nachweisbar sind.

Für die monosubstituierten Sulfanurfluorid-Derivate [38] sollte man unter der Annahme eines ebenen Ringes drei Isomere erwarten, die in Abb. 12 dargestellt sind:

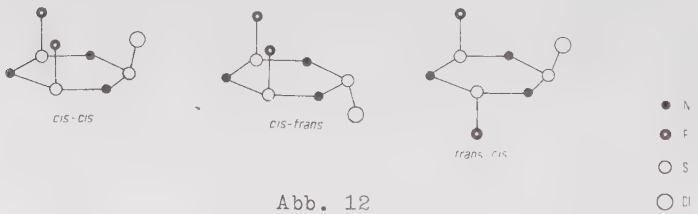


Abb. 12

Bei der Verbindung $[NSOF]_2[NSOCl]$ wurden die verschiedenen Isomere mittels der δ ^{19}F-Werte zugeordnet.

Die ^{19}F-Spektren zeigen für die cis-cis-bzw. cis-trans-Form erwartungsgemäß nur ein Singulett, während das trans-cis-Isomere ein AB-Spektrum aufweist. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der monosubstituierten Verbindungen sind in Tab. (16, 17) aufgeführt.

Tabelle 16 Chemische Verschiebungen $\delta\ ^{19}F$ und Kopplungskonstanten $I\ F_AF_B$ ($CFCl_3$ als external Standard)

Verbindungen	δ_{SF} cis-cis [ppm]	δ_{SF} cis-trans [ppm]	$\delta_{SF}{}^A, \delta_{SF}{}^B$ trans-cis [ppm]	$I_{F_AF_B}$ [Hz]
$[NSOF]_3$	-70,9		-71,9;-71,42	21,6
$[NSO]_3F_2Cl$	-56,4	-66,3	-71,7;-64,0	22,0
$[NSO]_3FCl_2$	-59,0	-64,8	-67,2	
$[NSO]_3F_2NH_2$ a)	-67,3	-66,7	-70,2;-68,4	20,0
$[NSO]_3F_2NPCl_3$	-72,2		-71,3;-67,9	20,0
$[NSO]_3F_2NSCl_2$	-74,3		-74,8;-70,9	21,0
$[NSO]_3F_2NSOF_2$			-72,3;-70,6	20,7
$[(NSO)_3F_2NHCO]_2$ a)	-74,2		-74,9;-72,3	22,0
$[NSO]_3F_2N(CH_3)_2$ a)		-73,9		
$[NSO]_3F_2N(C_2H_5)_2$	-68,8	-74,1	-72,5;-71,7	20,0
$[NSO]_3F_2NHCH_3$ a)		-73,3	-72,5;-71,7	20,0
$[NSO]_3F_2NHC_6H_5$ a)		-73,6		
$[NSO]_3F_2NHC_2H_5$ a)	-66,7	-74,0	-73,3;-71,8	20,0

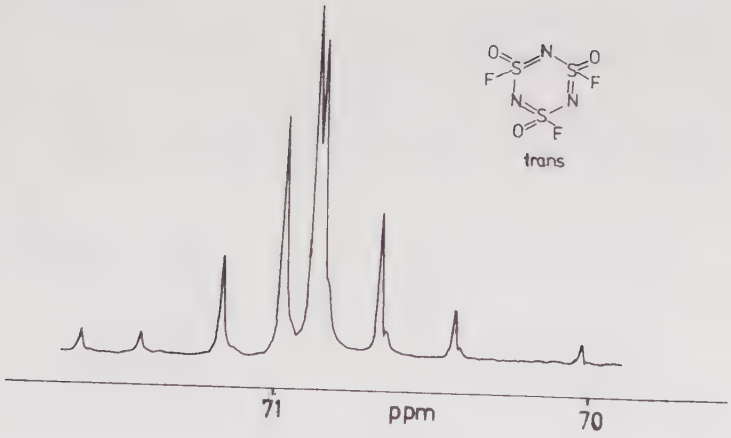
a) In CD_3CN als Lösungsmittel vermessen.

Tabelle 17 Chemische Verschiebungen $\delta\ ^{19}F$ der Aminaddukte

Verbindungen		$\delta\ ^{19}F$ (SF) [ppm]
$[NSO]_3F_2NHCH_3 \cdot CH_3NH_2$	a)	-68,8
$[NSO]_3F_2NHC_2H_5 \cdot C_2H_5NH_2$	a)	-69,1
$[(NSO)_3F_2NHCH_3]^-[P(C_6H_5)_4]^+$	a)	-67,8
$[(NSO)_3F_2NC_2H_5]^-[P(C_6H_5)_4]^+$	a)	-68,1
$[(NSO)_3F_2O]^-[P(C_6H_5)_4]^+$	a)	-63,9 ; -67,9
$[(NSO)_3F_2NC_6H_5]^-[P(C_6H_5)_4]^+$	a)	-68,9

a) Wegen der vermutlich starken Lösungsmitteleinflüsse auf die δ_{SF}-Werte bei den Addukten bzw. Salzen wird eine Zuordnung der Werte für eine bestimmte Isomerenform unterlassen.

Abbildung 11 ^{19}F-NMR-Spektrum von trans $[NS(O)X]_3$

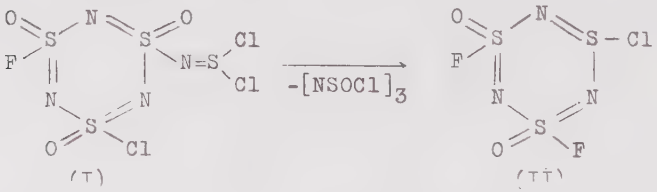


B. Über Dioxomonochlordifluorcyclotrithiazen und Dioxotrifluorcyclotrithiazen

1. Darstellung neuer Dioxomonochlordifluorcyclotrithiazene und Dioxotrifluorcyclotrithiazene

a) Intramolekulare Redoxreaktion des $[NSO]_3F_2NSCl_2$

Bei der thermischen Spaltung von Trioxodifluorcyclotrithiazen-dichlor-schwefelimid, $[NSO]_3F_2NSCl_2$, in $SOCl_2$ bei 110 °C erhält man einen neuen Schwefel-Stickstoff-Ring mit jeweils zwei sechswertigen Schwefelatomen und einem vierwertigen Schwefelatom. Der Reaktionsverlauf wird durch eine Redox- bzw. Umlagerungs-Reaktion aus $[NSO]_3F_2NSCl_2$ erklärt.

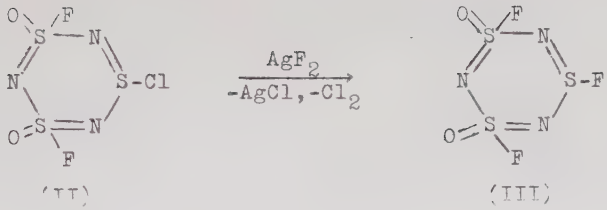


(I) (II)

Dioxochlordifluorcyclotrithiazen $[NSOF]_2NSCl$ ist eine farblose, hydrolytisch empfindliche Flüssigkeit.

b) Fluorierung von $[NSOF]_2NSCl$ mit AgF_2

Das Dioxotrifluorcyclotrithiazen $[NSOF]_2NSF$ ist durch die Fluorierung des $[NSOF]_2NSCl$ mit AgF_2 in Tetrachlorkohlenstoff darstellbar. Es treten zwei isomere Formen von $[NSOF]_2NSF$ auf.



(II) (III)

Die Verbindung (III) ist eine farblose, feuchtigkeits-empfindliche Flüssigkeit.

6. Experimenteller Teil

$[NSOF]_2[NSCl]$

10,2 g $[NS(O)]_3F_2NSCl_2$ (0,03 Mol) werden in 30 ml Thionylchlorid unter Rückfluß 120 Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck abgezogen und die verbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

Man erhält 4,4 g Ausbeute. 47,6 %.

Analyse: $F_2ClN_3O_2S_3$ (243,65)

	Cl	F	N	S
Ber.:	14,6	15,6	17,1	39,4
Gef.:	14,7	15,9	17,4	39,2

cis-trans $[NS(O)F]_2NSCl$ Kp = 38 - 40 °C/0,1 Torr

cis-cis $[NS(O)F]_2NSCl$ Kp = 30 - 32 °C/0,1 Torr

Massenspektren: in m/e % mit rel. Häufigkeit

243 $(NSOF)_2NSCl^+$ (1) ; 208 $(NSOF)_2NS^+$ (10) ; 127 $NSNSOF^+$ (4,5) ; 67 SOF^+ (14,4) ; 48 SO^+ (4,6) ; 46 NS (66) ; 35 Cl (1)

$[NS(O)F]_2NSF$

Als Reaktionsgefäß diente ein 20 ml Einhalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler.

2,4 g $[NS(O)F]_2NSCl$ (0,01 Mol) werden in 7,5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 3,1 g (0,015 Mol) AgF_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 4 Stunden gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird in einer Stick-

stoffatmosphäre abfiltriert. Das Filtrat wird weitgehend von Lösungsmittel befreit und die verbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

Man erhält 1,43 g (69,7 %) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 21 - 23 °C/0,1 Torr

Analyse $F_3N_3O_2S_3$ (227,20)

	F	N	S
ber.:	25,1	18,5	42,3
gef.:	24,4	18,3	41,9

Massenspektrum in m/e mit rel. Häufigkeit:

227 $(NSOF)_2NSF^+$ (82,3) ; 208 $(NSOF)_2NS^+$ (100) ; 127 $(NS)_2OF^+$ (10) ; 67 SOF^+ (57) ; 64 SO_2^+ (54) ; 51 SF^+ (19,2) ; 48 SO^+ (45,6) ; 46 NS^+ (59,3)

2. Spektroskopischer Teil

a) IR- und Raman-Spektren

In den IR-Spektren des Dioxomonochlordifluorcyclotrithiazens, $[NS(O)F]_2NSCl$, beobachtet man im Bereich 1360 - 1365 cm^{-1} die intensivste Absorption, die den Valenzschwingungen ν_{as} S=O zuzuordnen ist.

Erwartungsgemäß treten die Ringvalenzschwingungen ν_{as} (S=N) im Bereich von 1128 - 1129 cm^{-1} und die ν_s (S=N) bei 810 cm^{-1} auf.

Die SF-Valenzschwingungen werden im Bereich von 650 - 750 cm^{-1} beobachtet, und die ν_{as} (SCl)-Schwingung tritt bei 450 - 550 cm^{-1} auf.

Die charakteristischen IR-Absorptionen der vollfluorierten Verbindung, $[NS(O)F]_2NSF$, liegen bei gering höheren Wellenzahlen als die des teilfluorierten Produktes.

Die Valenzschwingungen werden wie folgt zugeordnet (vergl. Tab. 18 und Abb. 13, 14):

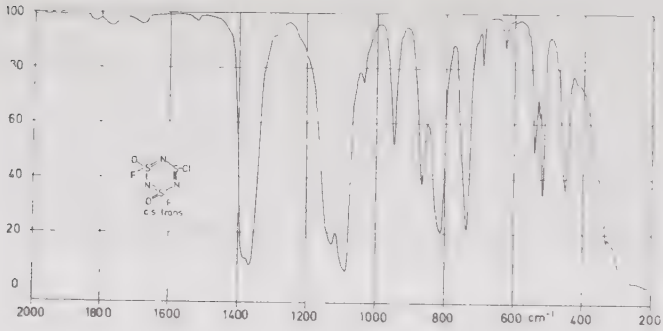
ν_{as} (S=O) 1370 cm^{-1} ; ν_{as} (SN) 1132 cm^{-1} ; ν_s (S=O) 1096 cm^{-1} ; ν_s (SN) 868 cm^{-1} ; ν_{as} (SF) 815 cm^{-1} ; ν_s (SF) 746 cm^{-1}.

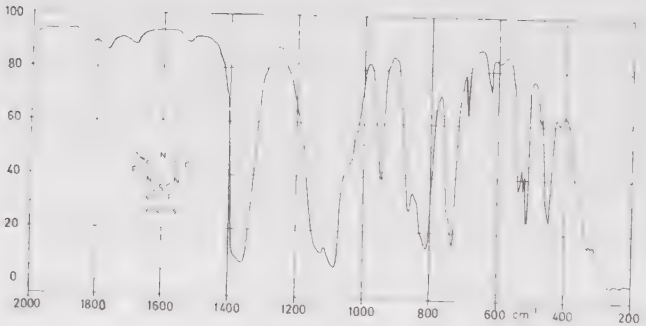
Eine genauere Zuordnung dieser Verbindungen ist wegen der niederen Symmetrie des Moleküls nicht möglich.

Tabelle 18 Valenzschwingungen der $[NSOF]_2[NSX]$ Gerüste

$[NSOF]_2[NSCl]$ cis-trans				$[NSOF]_2[NSCl]$ cis-cis				$[NSOF]_2[NSF]$		
IR		Raman		IR		Raman		IR		Zuordnung
1365	(sst)	1380	(m)	1366	(sst)	1376	(m)	1370	(st)	ν_{as} (S=O)
1128	(sst)			1129	(st)			1132	(m)	ν_{as} (S=N)
1087	(sst)			1090	(sst)			1096		ν_{s} (S=O)
1035	(sw)									
946	(m)			947	(m)			947	(sw)	
865	(st)	868	(sw)	865	(sw)	830	(sw)	868	(m)	ν_{s} (S=N)
810	(sst)	805	(sw)	812	(sst)			815	(m)	ν_{as} (SF)
735	(sst)	790	(sw)					746	(m)	ν_{s} (SF)
690	(sw)	700	(sw)	689	(sw)	700	(m)			
633	(sw)	640	(m)	624	(sw)	638	(m)	637	(sw)	ν_{as} (SF); ν_{as} (SCl)
								594	(sw)	
548	(m)	560	(sw)	537	(sw)	550	(sw)	545	(m)	
522	(sh)			523	(sw)	523	(sw)			
514	(st)	505	(sw)	514	(st)			511	(m)	ν_{s} (SF); ν_{s} (SCl)
448	(st)	465	(m)	447	(st)	462	(m)	454	(m)	

Abbildung 13 IR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NSCl]$ und $[NS(O)F]_2[NSF]$





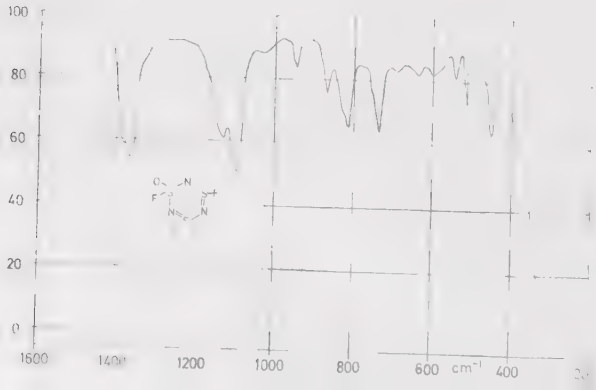
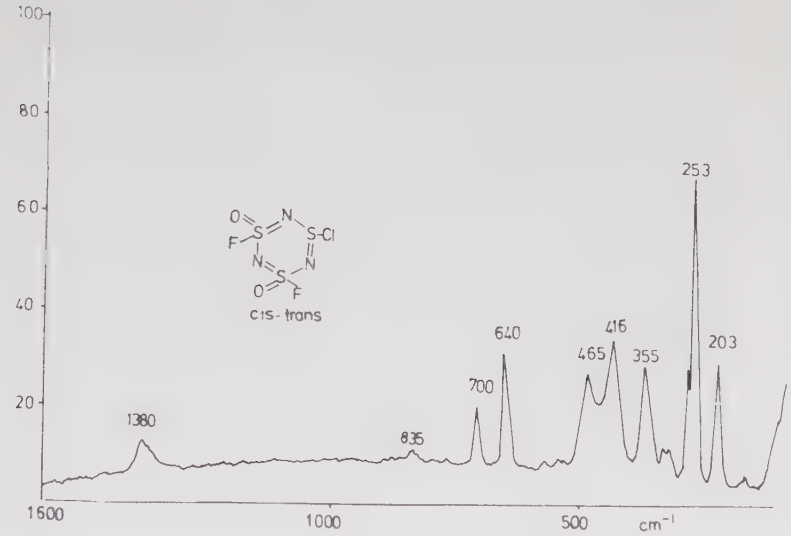
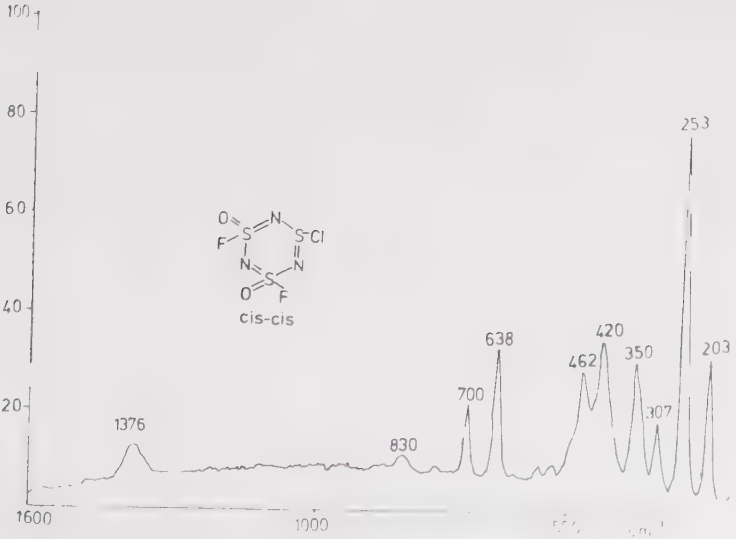


Abbildung 14 Raman-Spektren von $[NS(O)F]_2[NSCl]$





b) NMR - Spektren

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta\ ^{19}F$ und I_{FF} sind in Tab. 19 aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum im $[NSOF]_2[NSCl]$ ein Singulett.

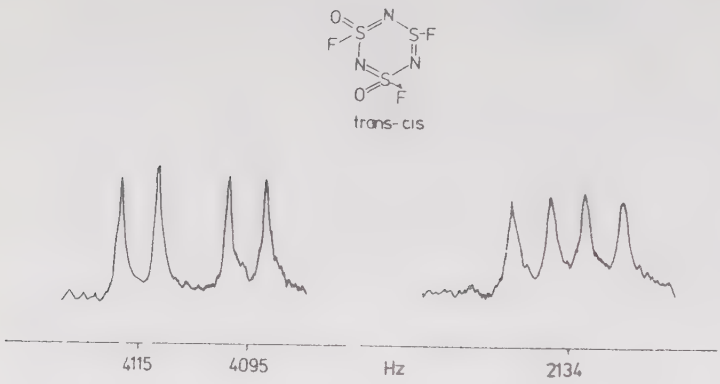
Von den möglichen drei Isomeren konnte nur die Bildung der cis-trans- und cis-cis-Isomeren nachgewiesen werden.

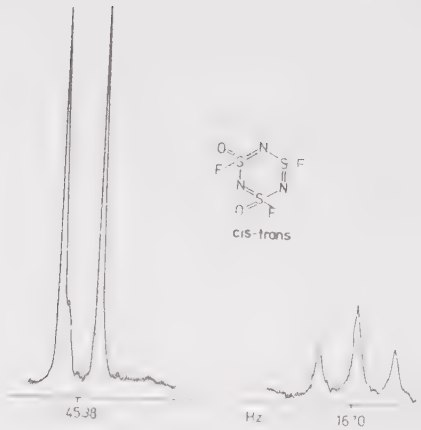
Im $[NSOF]_2[NSF]$ zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum für das cis-trans-Isomere ein A_2X-Spektrum, während das trans-cis-Isomere noch nicht eindeutig aus den ^{19}F-NMR-Spektren zugeordnet werden kann.

Tabelle 19 Chemische Verschiebungen $\delta\ ^{19}F$ und Kopplungskonstanten $I_{F_AF_B}$, $I_{F_AF_X}$

Verbindungen	$\delta_{SF(VI)}$ [ppm]	$\delta_{SF_A(VI)}$ [ppm]	$\delta_{SF_B(VI)}$ [ppm]	$\delta_{SF_X(IV)}$ [ppm]	$I_{F_AF_B}$ [Hz]	$I_{F_AF_X}$ [Hz]
$[NS(O)F]_2NSCl$ cis-trans	-78,9					
$[NS(O)F]_2NSCl$ cis-cis	-77,1					
$[NS(O)F]_2NSF$ cis-trans	-80,7			-29,7		11,5
$[NS(O)F]_2NSF$ trans-cis		-72,8	-73,1	-37,9	7	7

Abbildung 15 ^{19}F-NMR-Spektren von $[NS(O)F]_2[NSF]$





C. Über Phosphornitrilsulfanurhalogenide

1. Ein neuer Syntheseweg für $[NSOCl]_2[NPCl_2]$

3.3.-Dichlor-1.5.2.4.6.3.-dithiatriazaphosphor(V)in-S.S.-bis-Oxidchlorid

Die cyclischen Phosphornitrilsulfanurhalogenide konnten bisher nur in geringen Ausbeuten [17,18] dargestellt werden.

In einer Pyrolysereaktion der beiden KIRSANOV-Produkte $ClSO_2NPCl_3$ und $SO_2(NPCl_3)_2$ [4] unter katalytischer Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid gelang eine Steigerung der Ausbeute auf über 50 %, die es ermöglichte, das Reaktionsverhalten des $[NSOCl]_2[NPCl_2]$ gegenüber Aminnen [39] und Fluorierungsmitteln zu untersuchen.

$$ClSO_2NPCl_3 + SO_2(NPCl_3)_2 \xrightarrow[-2\ POCl_3]{AlCl_3} [NSOCl]_2[NPCl_2] + [NSOCl][NPCl_2]_2$$

Während der Umsetzung entsteht das $[NSOCl][NPCl_2]_2$ [20] neben dem Hauptprodukt $[NSOCl]_2NPCl_2$ als Nebenprodukt.

a) Experimenteller Teil

3.3-Dichlor-1.5.2.4.6.3.-dithiatriazaphosphor(V)in-S.S.-bis-Oxidchlorid

$[NSOCl]_2NPCl_2$

In einem 1 l Zweihalskolben mit Innenthermometer und aufgesetzter Destille werden 0,1 Mol $ClSO_2NPCl_3$ und 0,1 Mol $SO_2(NPCl_3)_2$ bei einer Innentemperatur von 180-200 °C und kräftigem Rühren thermisch zersetzt. Nach Beginn der $POCl_3$-Abspaltung wird die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 170 °C gesenkt. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion beendet und das restliche $POCl_3$ wird im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Das zurückbleibende Pyrolyseprodukt ist durch Umkristallisation in wenig CH_3CN oder durch Vakuumsublimation bei 60 °C/0,01 Torr zu reinigen. Die Ausbeuten betragen 50 - 60 %.

Das Molekulargewicht ergab sich aus dem Massenspektrum.

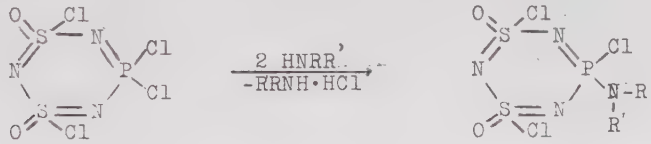
Massenspektrum in m/e mit rel. Häufigkeit:

97 $NSOCl^+$; 101 PCl_2^+ ; 128 $PNSOCl^+$; 162 $(NSCl)_2^+$; 274 $(NSO)_2NPCl_3^+$; 293 $(NSOCl)NSClNPCl_2^+$; 309 $(NSOCl)_2NPCl_2^+$

2. Reaktionen von $[NSOCl]_2NPCl_2$

a) Aminolyse von $[NSOCl]_2NPCl_2$

In der Umsetzung zwischen $[NSOCl]_2NPCl_2$ und Aminen im Molverhältnis 1:2 ist der sukzessive Ersatz eines Chloratoms am Phosphor durch Amingruppen zu beobachten, was zu den Verbindungen 1 - 6 führte.



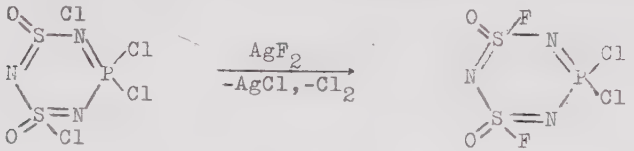
	R	R'
1	CH_3	CH_3
2	H	H
3	H	CH_3
4	H	C_2H_5
5	H	C_3H_7
6	H	C_4H_9

Reaktionen mit Silylaminen geben bei höheren Temperaturen ein Substanzgemisch, bei dem ebenfalls Substitution am Schwefel erfolgt.

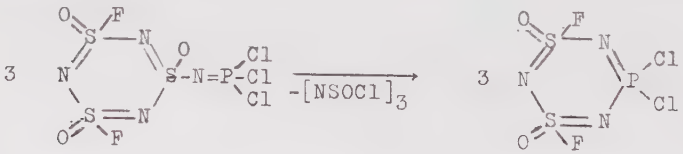
Die Phosphornitrilsulfanurchlorid-Derivate sind bei Raumtemperatur farblose, bis auf die $-NH_2$-Verbindung, ohne Zersetzung schmelzbare Festkörper, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert werden. Ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien wie CCl_4 und C_6H_6 nimmt in der Reihenfolge 2-6 nach 1 zu.

b) Fluorierung von $[NSOCl]_2NPCl_2$ mit AgF_2 und SbF_3

Im Vergleich zu der leichten Substituierbarkeit der Chloratome am Phosphor durch Amine erfolgt die Fluorierung bevorzugt an den Schwefelatomen, so daß selbst unter Einwirkung starker Reagenzien im Überschuß, wie AgF_2, nur $[NSOF]_2NPCl_2$ in cis- und trans-Form erhältlich ist.



In geringeren Ausbeuten gelang uns die Darstellung des $[NSOF]_2NPCl_2$ durch thermische Zersetzung des aus PCl_5 und dem Monoamin des trimeren Sulfanurfluorids erhältlichen $[NSO]_3F_2NPCl_3$.



Cis $[NSOF]_2NPCl_2$, das rein durch Umkristallisation aus n-Heptan erhalten wird, ist bei Raumtemperatur ein farbloser Festkörper, der unzersetzt schmelzbar ist und in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert. In polaren Solventien, wie CH_2Cl_2 und CH_3CN, ist $[NSOF]_2NPCl_2$ gut löslich.

Cis $[NSOF]_2NPCl_2$ kristallisiert monoklin in Form farbloser Prismen in der Raumgruppe $P\,2_1/6\text{-}C_{2h}^5$ mit a = 7,86 Å

b = 7,79 Å, c = 14,32 Å und β = 95,8 °. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt Z = 4. Die röntgenographische Dichte wurde mit $d_{röntg.}$ = 2,12 g/cm^3 ermittelt.

Das Auftreten von Strukturisomeren beim $[NS(O)F]_2NPCl_2$ ließ erwarten, daß außer der von van de GRAMPEL und VOS [40] geklärten cis-Struktur des $[NS(O)Cl]_2NPCl_2$ auch ein trans-Isomeres existent ist, das auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

c) Experimenteller Teil

3.-Amino-3.-Chlor-1.5.2.4.6.3.-dithiatriazaphosphor(V)in-S.S.-bis-Oxidchlorid

In einem 1 l Zweihalskolben mit Trockeneiskühler und Gaseinleitungsrohr werden zu 0,025 Mol $(NSOCl)_2NPCl_2$ in 500 ml Diäthyläther bei -70 °C unter Rühren 0,5 Mol HNRR' [R = R' = CH_3 (1) ; R = R' = H (2) ; R = CH_3 ; R' = H (3) bzw. R = H ; R' = C_2H_5 (4)] einkondensiert. Anschließend wird die Lösung langsam auf Zimmertemperatur gebracht und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das entstandene Hydrochlorid wird mittels einer N_2-Filtrationsapparatur abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das entstandene Aminderivat wird durch mehrfaches Umkristallisieren in CCl_4 oder durch Vakuumsublimation gereinigt. Man erhält farblose Kristalle von einheitlichem Schmelzpunkt.
(Tab. 20 enthält die Analysen, Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften der Derivate von Sulfanur-phosphornitrilchlorid)

Tabelle 20

		$X=NH_2$	$X=N(CH_3)_2$	$X=NHCH_3$	$X=NHC_2H_5$
Anaylse in %					
C	ber.		7,52	3,93	7,52
	gef.		7,62	4,01	7,55
H	ber.	0,69	1,90	1,31	1,88
	gef.	0,76	1,85	1,29	1,92
N	ber.	19,19	17,53	18,33	17,53
	gef.	19,09	17,32	18,27	17,45
P	ber.	10,63	9,69	10,14	9,69
	gef.	10,53	9,63	10,07	9,77
Cl	ber.	36,51	33,30	34,83	33,30
	gef.	36,55	33,33	34,76	33,32
S	ber.	21,95	20,07	20,99	20,07
	gef.	21,85	19,87	20,88	19,94
Ausbeute in %		68	64	61	56
Mol.Gew. gef.		m/e	m/e	m/e	m/e
Fp. [in °C]		140 [Zers.]	56	106-108 (a)	102-104

(a) cis-trans Isomerengemisch

(b) cis-Isomeres

Massenspektren in m/e:

X = $-NH_2$

290 M^+ ; 255 $(NSOCl)_2NPNH_2^+$; 225 $(NSOCl)_2P^+$
sowie weitere Bruchstücke

X = $-N(CH_3)_2$

318 M^+ ; 283 $(NSOCl)_2NPN(CH_3)_2^+$; 240 $(NSOCl)_2NPH^+$;
225 $(NSOCl)_2P^+$; 163 $PClNSCl^+$; 128 $PNSOCl^+$;
101 PCl_2^+ ; 83 $SOCl^+$; 80 $NPCl^+$; 66 PCl^+ ;
46 NS^+ ; 44 $N(CH_3)_2^+$

X = $-NHCH_3$

304 M^+ ; 269 $(NSOCl)_2NPNHCH_3^+$; 240 $(NSOCl)_2NPH^+$
sowie weitere Bruchstücke

X = $-NHC_2H_5$

318 M^+ ; 303 $(NSOCl)_2NPClNHCH_2^+$; 283 $(NSOCl)_2NPNHC_2H_5^+$
sowie weitere Bruchstücke

3.-Amino-3.-Chlor-1.5.2.4.6.3.-dithiatriazaphosphor(V)in-S.S.-bis-Oxidchlorid

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr werden zu 0,025 Mol $[NS(O)Cl]_2NPCl_2$ in 300 ml Diäthyläther unter Rühren und Eisbadkühlung langsam 0,05 Mol H_2NR [R = $-C_3H_7$ bzw. R = $-C_4H_9$] in 50 ml Diäthyläther getropft. Anschließend erhöht man die Temperatur auf 40 °C und läßt weitere zwei Stunden rühren. Dann filtriert man das entstandene Hydrochlorid in einer N_2-Filtrationsapparatur ab.und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand besteht aus einem gelb-braunen Material, aus dem das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren aus CCl_4 bzw. durch Vakuumsublimation mit einheitlichem Schmelzpunkt isoliert werden kann.

Die Analysen, Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen gehen aus Tab. 21 hervor.

Tabelle 21

		X = NHC_3H_7	X = NHC_4H_9
Analyse in %			
C	ber.	10,80	13,82
	gef.	10,80	13,96
H	ber.	2,40	2,88
	gef.	2,47	2,93
N	ber.	16,79	16,11
	gef.	16,84	16,07
Cl	ber.	31,90	30,62
	gef.	31,89	30,54
P	ber.	9,29	8,91
	gef.	9,19	8,98
S	ber.	19,23	18,45
	gef.	19,21	18,36
Ausbeute in %		54	51
Fp. [in °C]		93-95 (a)	91-93 (a)

(a) cis-trans-Isomerengemisch

Massenspektren in m/e:

$X = -NHC_3H_7$

332 M^+ ; 317 $(NSOCl)_2NPClNHC_2H_4^+$; 303 $(NSOCl)_2NPClNHCH_2^+$; 297 $(NSOCl)_2NPNHC_3H_7^+$; 274 $(NSOCl)_2NPCl^+$; 268 $(NSOCl)_2NPNHCH_2^+$

sowie weitere Bruchstücke

$X = -NHC_4H_9$

346 M^+ ; 331 $(NSOCl)_2NPClNHC_3H_6^+$; 317 $(NSOCl)_2NPClNHC_2H_4^+$; 303 $(NSOCl)_2NPClNHCH_2^+$; 267 $(NSOCl)_2NPNCH_2^+$

sowie weitere Bruchstücke

3.3.-Dichlor-1.5.2.4.6.3.-dithiatriazaphosphor(V)in-S.S.-bis-Oxidfluorid

$[NS(O)F]_2NPCl_2$ reagiert mit SbF_3 im Molverhältnis 1:1-2 bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C. 24 Stunden im Vakuum zu teilfluorierten Produkten. (Das gleiche Resultat ist mit AgF_2 als Fluorierungsmittel in siedendem CCl_4 zu erzielen). Nach Abziehen des fluorierten Produktes bei 0,02 Torr und anschließender fraktionierter Destillation ist mit über 80 %-iger Ausbeute die Verbindung $[NS(O)F]_2NPCl_2$ erhältlich. Durch mehrfaches Umfällen aus n-Heptan gelang es, das cis-Produkt rein zu isolieren.

Weitere teilfluorierte, sowie die vollfluorierte Verbindung, die als Nebenprodukte entstehen und massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten, wurden noch nicht isoliert.

Ausbeute: 84 %

Analyse in % $F_2Cl_2N_3O_2PS_2$ (278,02)

Fp.: 56,5 °C

	F	Cl	N	P	S
ber.	13,67	25,50	15,11	11,14	23,06
gef.	13,60	25,61	15,02	11,08	22,99

Massenspektrum in m/e :

277 M^+ ; 261 $NSFNSOFNPCl_2^+$; 258 $NSONSOFNPCl_2^+$; 242 $(NSOF)_2NPCl^+$; 101 PCl_2^+ ; 80 $NPCl^+$; 67 SOF^+ ; 66 PCl^+

4. Spektroskopischer Teil

a) IR- und Raman - Spektren

In den IR-Spektren der Aminverbindungen beobachtet man im Bereich 1330 - 1140 cm^{-1} die intensivsten Absorptionen, die den Valenzschwingungen ν_{as}, ν_{s} (S=O) und ν_{as}, ν_{s} (P=N) zuzuordnen sind. Aufgrund ihrer Kontur sollten die Banden um 1200 cm^{-1} den beiden P=N-Absorptionen, die Banden um 1300 cm^{-1} ν_{as} (S=O), angehören. Erwartungsgemäß treten die ν_{as} (S=N) im Bereich von 1100 cm^{-1} und die ν_{s} (S=N) bei 720 cm^{-1} auf.

Die charakteristischen IR-Absorptionen der teilfluorierten Verbindung $[NS(O)F]_2NPCl_2$ liegen bei gering höheren Wellenzahlen als die des chlorierten Produktes.

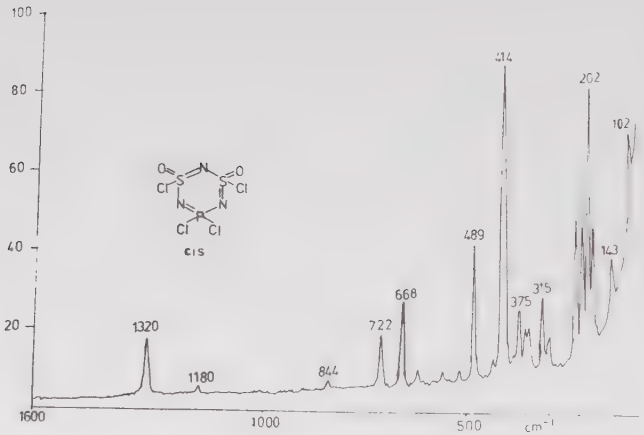
Die Valenzschwingungen werden wie folgt zugeordnet:
ν_{as} (S=O) 1375; ν_{as} (P=N) 1215; ν_{as} (S=N) 1170;
ν_{s} (S=O) 1070; ν_{s} (PN) 885; ν_{s} (SN) 770.

Tabelle 24 IR-Spektren von $[NS(O)Cl]_2NPClNHR$ (R = $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ und $-C_4H_9$)

R = $-C_2H_5$	R = $-C_3H_7$	R = $-C_4H_9$	Zuordnung
3365 (st)	3340 (st)	3350 (st)	ν_{as} (NH)
3333 (st)			
2980 (m)	2978 (m)	2960 (m)	ν_{as} (CH)
2950 (sw)	2940 (m)	2930 (sw)	ν_{s} (CH)
	1472 (m)	1472 (m)	
1400 (st)	1415 (m)		δ_{as} (NH), $\delta(NCH_3$
1380 (sw)		1386 (sw)	
1325 (st)	1324 (st)	1320 (st)	ν_{as} (S=O)
1305 (st)		1300 (st)	
1290 (sw)			
	1240 (sw)		
	1228 (st)		ν_{as} (PN)
1175 (st)	1170 (st)	1183 (st)	
1115 (st)	1120 (st)	1122 (st)	ν_{as} (SN)
1095 (sw)	1090 (st)		ν_{s} (S=O)
1070 (sw)			δ (CH)
1025 (st)	1023 (st)	1020 (st)	
		968 (sw)	
895 (sw)	895 (sw)		
830 (st)	826 (st)	822 (m)	ν_{s} (PN)
788 (sw)			
	747 (sw)	740 (sw)	ν_{s} (SN)
710 (st)	714 (st)	711 (st)	ν_{as} (PCl)
	668 (sw)		
654 (st)	650 (st)	657 (st)	ν_{as} (SCl), ν_{s}PCl
	562 (st)	563 (st)	ν_{s} (SCl), δ(PC
	535 (st)	530 (st)	
524 (st)			

Raman-Spektren von cis $[NS(O)Cl]_2[NPCl_2]$

und cis $[NS(O)F]_2[NPCl_2]$



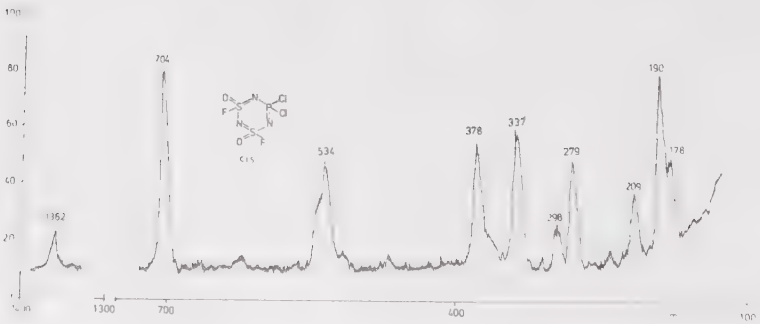
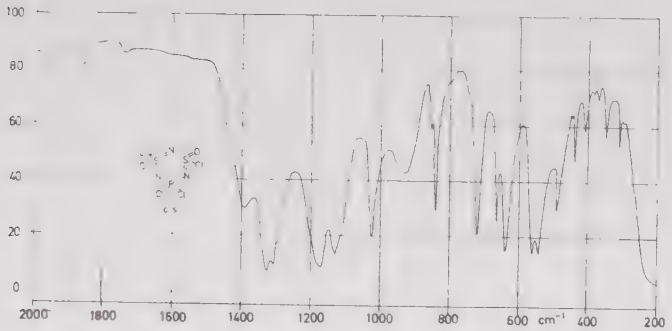


Abbildung 16 IR-Spektren von cis $[NS(O)Cl]_2[NPCl_2]$ und cis $[NS(O)F]_2[NPCl_2]$



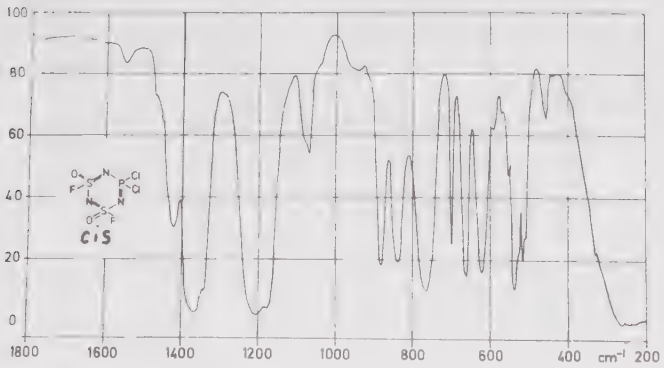
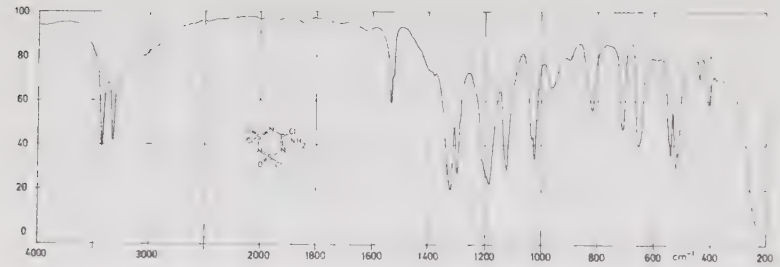
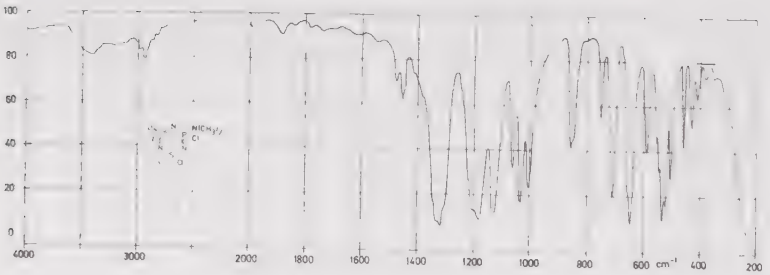


Abbildung 17 IR-Spektren von $[NS(O)Cl]_2[NPClX]$

(X = $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ und $-NHCH_3$)





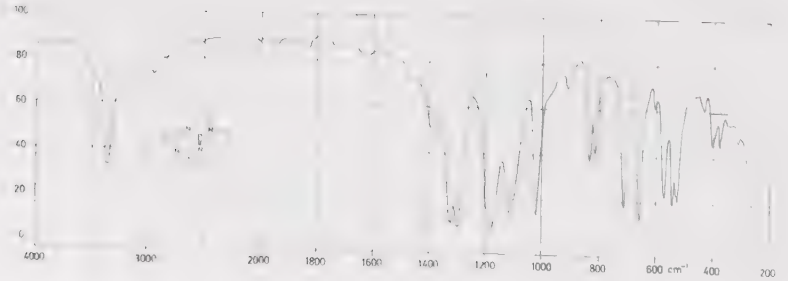
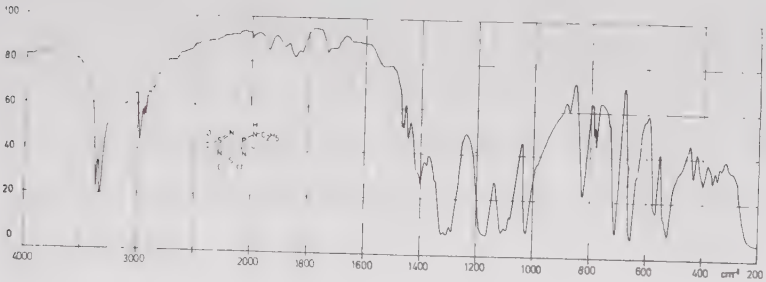
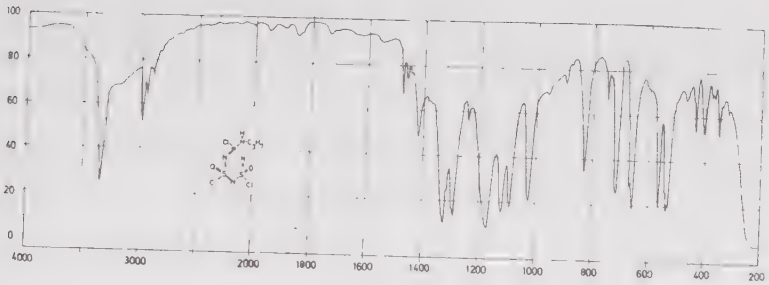
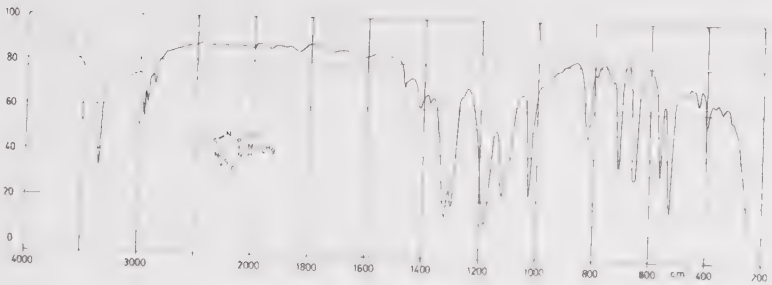


Abbildung 18 IR-Spektren von $[NS(O)Cl]_2NPClNHR$

(R = $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ und $-C_4H_9$)







b) NMR - Spektren

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta\ ^{31}P$, $\delta\ ^{19}F$, $\delta\ ^{1}H$, I_{PF} und $^{3}I_{HP}$ sind in Tabelle 25 aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum die Methylprotonen in (1) als Dublett und die Methylprotonen in (3) als Dublett von Dubletts.

Die Methylenprotonen in (4) weisen ein Quartett von Dubletts auf, eine Kopplung der Methylprotonen in (4) mit dem Phosphor über vier Bindungen ist nicht mehr nachweisbar. Die Kopplungskonstanten $^{3}I_{HP}$ liegen zwischen 15 und 18 [Hz].

In (7) zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum für die cis-Verbindung eine chemische Verschiebung von $\delta\ ^{19}F = -73{,}2$ [ppm] mit einer Kopplungskonstanten $I_{PF} = 1{,}5$ [Hz], für die trans-Verbindung $\delta\ ^{19}F = -74{,}3$ [ppm] mit $I_{PF} = 2{,}0$ [Hz].

D. Ausführung der Messungen

Die IR-Spektren wurden in flüssiger Phase kapillar zwischen KBr-Fenstern bzw. als Festsubstanzen in Nujol und Kel-F-Öl im Bereich 4000 - 400 cm^{-1} bzw. 4000 - 1400 cm^{-1} aufgenommen. (PERKIN-ELMER Gitterspektrograph, Modell 125)

Die Raman-Spektren wurden an einem CODERG-Gerät mit Helium/Neon-Laser-Anregung gemessen.

Für die ^{1}H- und ^{19}F-Kernresonanzmessungen stand ein VARIAN A 50/60 - Gerät zur Verfügung.

Die ^{31}P-NMR-Messungen wurden an einem BRUKER - HX-8-Kerninduktionsspektrometer vorgenommen.

Für die Massenspektren standen ein ATLAS CH 4- und ein VARIAN MAT CH 5-Gerät zur Verfügung.

E. Zusammenfassung

Es wird die Darstellung einiger neuer cyclischer Stickstoff-Schwefel-Sauerstoff-Fluor- und cyclischer Stickstoff-Phosphor-Schwefel-Sauerstoff-Halogen-Verbindungen, sowie deren Charakterisierung beschrieben.

I. Synthesewege, um höhere Ausbeuten von Sulfanurfluoriden zu erzielen: während der Fluorierung mit SbF_3 im stöchiometrischen Verhältnis wurden die teilfluorierten Produkte, $[NSOF]_2[NSOCl]$ und $[NSOF][NSOCl]_2$, isoliert.

II. Derivate von Sulfanurfluorid: als Ausgangssubstanz diente das cis- und trans-Sulfanurfluorid.

a) Mono-substituierte Sulfanurfluoride, Typ $[NSO]_3F_2X$ mit X = $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NHC_2H_5$, $-N(C_2H_5)_2$, $-NHC_6H_5$.

b) Reaktionen mit $[NSO]_3F_2NH_2$. Es wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:
$[NSO]_3F_2NPCl_3$, $[(NSO)_3F_2NHCO]_2$, $[NSO]_3F_2NSCF_3$, $[NSO]_3F_2NSCl_2$.

c) Thermolyse von $[NSO]_3F_2NSCl_2$. Es wurde erstmals durch eine intramolekulare Redox-Reaktion direkt die Verbindung $[NSOF]_2NSCl$ synthetisiert.

d) Die Thermolyse von $[NSO]_3F_2NPCl_3$ führte zum $[NSOF]_2NPCl_2$.

III. Durch die Fluorierung von $[NSOF]_2[NSCl]$ wurde die Verbindung $[NSOF]_2[NSF]$ in reiner Form dargestellt.

IV. Durch die katalytische thermische Zersetzung von $ClSO_2NPCl_3$ und $SO_2(NPCl_3)_2$ wurden größere Ausbeuten von $[NSOCl]_2[NPCl_2]$ erzielt.

a) Monosubstituierte Verbindungen von $[NSOCl]_2[NPCl_2]$, Typ $[NSOCl]_2[NPClX]$.

X = $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$, $-NHC_3H_7$, $-NHC_4H_9$, $-N(CH_3)_2$.

b) Bei der Fluorierung von $[NSOCl]_2[NPCl_2]$ mit SbF_3 bzw. AgF_2 wurde $[NSOF]_2[NPCl_2]$ dargestellt.

c) Trans - $[NSOCl]_2[NPCl_2]$ konnte nachgewiesen werden.

V. Die Massen-, IR-, Raman- und NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt und diskutiert.

Literaturverzeichnis

1. E. DEMARCAY
Seances Acad. Sci. 91, 854 und 1066 (1880)

2. A. MEUWSEN
Ber. dtsch. Chem. Gesellschaft 64, 2311 (1931)

3. H. SCHRÖDER und O. GLEMSER
Z. anorg. allg. Chemie 298, 78 (1959)

4. A. V. KIRSANOV
Zh. Obshch. Khim. 22, 81 und 1346 (1952)

5. M. GOEHRING, J. HEINKE, M. MALZ und R. ROOS
Z. anorg. allg. Chemie 273, 200 (1953)

6. M. GOEHRING und H. MALZ
Z. Naturforschung 9 b, 567 (1954)

7. A. C. HAZELL, G. A. WIEGERS und A. VOS
Acta Cryst. 20, 186 (1966)

8. G. A. WIEGERS und A. VOS
Acta Cryst. 20, 192 (1966)

9. M. KLANSKY, R. CLIPSHAM und M. A. WHITEHEAD
J. Chem. Soc. A, 584 (1969)

10. A. VANDI, T. MOELLER und T. L. BROWN
Inorg. Chem. 2, 899 (1963)

11. F. SEEL und G. SIMON
Z. Naturforschung 19 b, 354 (1964)
Angew. Chemie 72, 709 (1960)

12. O. GLEMSER, R. MEWS und S. P. v. HALASZ
Inorg.nucl. chem. Letters 5, 321 (1964)

13. H. SARAN
Dissertation, Göttingen 1973

14. R. HÖFER und O. GLEMSER
Z. Naturforschung 27 b, 1106 (1972)

15. W. A. ROLAND
Dissertation, Heidelberg 1972

16. LIEBIG
Ann. Chem. 11, 139 (1834)

17. J. C. van de GRAMPEL und A. VOS
Rec. Trav. Chim. 82, 246 (1963)

18. R. CLIPSHAM, R. M. HART und M. A. WHITEHEAD
Inorg. Chem. 8, 2431 (1969)

19. D. SCHLÄFER und M. BECKE-GOEHRING
Z. anorg. allg. Chemie 362, 1 (1968)

20. U. KLINGEBIEL und O. GLEMSER
Z. Naturforschung 27 b, 467 (1972)

21. J. WEIß
Diplomarbeit, Göttingen 1973

22. H. W. ROESKY
Angew. Chemie 84, 685 (1972)

23. H. H. BAALMAN, H. P. VELVIS und J. C. van de GRAMPEL
Recueil 91, 935 (1972)

24. F. SEEL, K. VELLEMANN und HEINRICH
Z. anorg. allg. Chemie 382, 61 (1971)

25. T. MOELLER und R. L. DIECK
Preparative Inorganic Reactions, vol. 6 (1971)

26. H. THAMM, T. P. LIN, O. GLEMSER und E. NIECKE
Z. Naturforschung 27 b, 1431 (1972)

27. A. MICHAELIS
Ann. Chem. 274, 201 (1893)

28. T. MOELLER und A. OUCHI
J. Inorg. nucl. Chem. 28, 2147 (1966)

29. M. GOEHRING, J. HEINKE, H. MALZ und G. ROAS
Z. anorg. allg. Chemie 273, 200 (1953)

30. A. C. HAZELL
Acta Chem. Scand. 26, 2542 (1972)

31. E. NIECKE
Dissertation, Göttingen 1969

32. R. J. McKENNEY und N. R. FETTER
J. Inorg. nucl. Chem. 30, 2927 (1968)

33. D. E. ARRINGTON, T. MOELLER und C. PAUL
J. Chem. Soc. (A) 2672 (1970)

34. T. H. CHANG, T. MOELLER und C. W. J. ALLEN
J. Inorg. nucl. Chem. 32, 1043 (1970)

35. H. SIEBERT
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie
Springer-Verlag 1966

36. H. WAGNER
Diplomarbeit, Göttingen 1973

37. U. KLINGEBIEL
Dissertation, Göttingen 1972

38. T. P. LIN, U. KLINGEBIEL und O. GLEMSER
Angew. Chemie 84, 1149 (1972)

39. U. KLINGEBIEL, T. P. LIN, B. BUβ und O. GLEMSER
Chemische Berichte (in Druck) , (1973)

40. J. C. van de GRAMPEL und A. VOS
Acta Cryst. B 25, 651 (1969)

41. T. P. LIN, H. THAMM und O. GLEMSER
Chemische Berichte (in Druck), (1973)

Veröffentlichungen

1. T. P. LIN, U. KLINGEBIEL und O. GLEMSER
   Angew. Chemie 84, 1149 (1972)
2. H. THAMM, T. P. LIN, O. GLEMSER und E. NIECKE
   Z. Naturforschung 27 b, 1437 (1972)
3. U. KLINGEBIEL, T. P. LIN, B. BUβ und O. GLEMSER
   Chemische Berichte (in Druck) , (1973)
4. T. P. LIN, H. WAGNER und O. GLEMSER
   Chemische Berichte (in Druck) , (1973)
5. T. P. LIN und O. GLEMSER
   Chemische Berichte (in Druck) , (1973)

Vorträge

1. O. GLEMSER, U. KLINGEBIEL, T. P. LIN und R. MEWS
   4 th European symposium on Fluorine Chemistry
   Aug. 28 th - Sept. 1 st. 1972; Ljubljana
2. O. GLEMSER, T. P. LIN, H. WAGNER und R. MEWS
   4 th European symposium on Fluorine Chemistry
   Aug. 28 th - Sept. 1 st, 1972; Ljubljana
3. O. GLEMSER, U. KLINGEBIEL, T. P. LIN, R. MEWS,
   H. WAGNER und J. WEIβ
   7 th international symposium on Fluorine Chemistry
   July 15 th - 20 th, 1973; Santa Cruz (California)

Lebenslauf

Am 14. April 1945 wurde ich als Sohn des Soldaten Shi-Tzen Lin und seiner Ehefrau Yung-Fan, geb. Chiang, in Lui - Chiang/Szu-Chuan geboren. Im Herbst 1949 zogen meine Eltern nach Taiwan um. Von 1951 bis 1957 besuchte ich die Volksschule in I-Lan, im Anschluß daran die Taiwan Provincial Taipei Tzen-Kong Middle School.

Nach der Abschlußprüfung im Juli 1960 bestand ich die Aufnahmeprüfung am Taiwan Provincial Taipei Institute of Technology, wo ich 10 Semester chemische Technologie studierte. Im Juli 1965 absolvierte ich die Abschlußprüfung. Danach war ich ein Jahr lang als Reserveoffizier bei der Armee eingezogen. Von September 1966 bis April 1967 arbeitete ich bei der China Plastics Corporation als Assistent Engineer.

Im Juli 1967 kam ich nach Deutschland, um ein vollständiges Chemiestudium durchzuführen, und ich bestand im Herbst desselben Jahres die Aufnahmeprüfung an der TU Clausthal. Im Juli 1969 legte ich die Chemiker-Diplomvorprüfung an der TU Clausthal ab. Unter Leitung von Prof. Dr. O. Glemser fertigte ich anschließend meine Diplomarbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen an und schloß im Februar 1971 mit dem Diplom-Hauptexamen ab.

Seit September 1971 bin ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Bingel, Boldt, Brockmann, Bues, Glemser, Gundermann, Jost, Kupcik, Lüttke, Mayer, Rehage, Schneider, Schöllkopf und Wagner.